

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

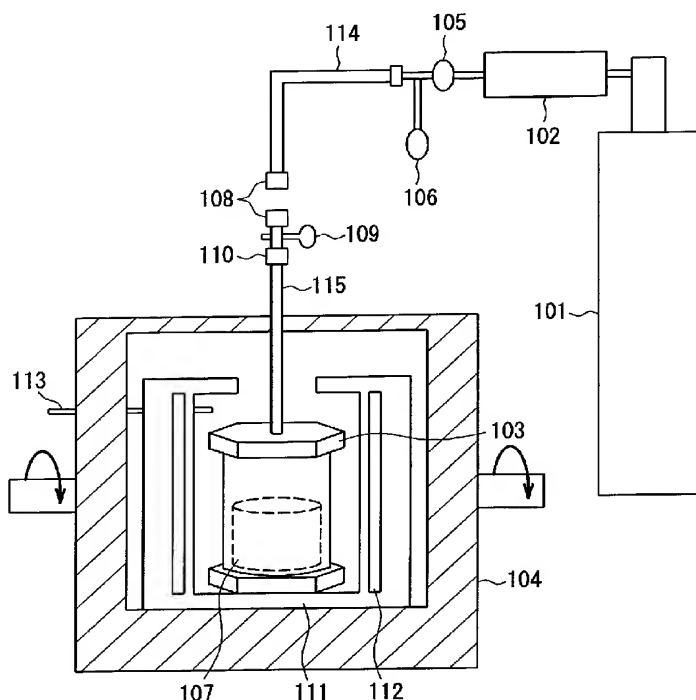
(10) 国際公開番号
WO 2005/080648 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C30B 19/02, 29/38
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002560
 (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 18 日 (18.02.2005)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2004-043333 2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).
 (71) 出願人 および
 (72) 発明者: 森勇介 (MORI, Yusuke).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北岡康夫 (KI-TAOKA, Yasuo). 峯本尚 (MINEMOTO, Hisashi). 木戸口勲 (KIDOGUCHI, Isao). 高橋康仁 (TAKAHASHI, Yasuhito). 佐々木孝友 (SASAKI, Takatomo). 川村史朗 (KAWAMURA, Fumio).
 (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 30 号 OAP タワー 26 階 Osaka (JP).
 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPOUND SINGLE CRYSTAL AND PRODUCTION APPARATUS FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: 化合物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置



(57) Abstract: A method for producing a compound single crystal involving reacting a gaseous raw material and a liquid raw material, wherein the compound single crystal is grown with agitation of the liquid raw material in such a manner that a flow is formed in the liquid raw material, from the gas-liquid interface, at which the gas and the liquid contact with each other, to the inside of the liquid raw material; and an apparatus for use in the method. The above agitation allows the easy dissolution of the gaseous raw material into the liquid raw material and the achievement of a supersaturation state in a short time, resulting in the improvement in the grow rate of the compound single crystal, and further allows more uniform dissolution of the gaseous raw material through the formation of the flow from the gas-liquid interface having a high content of the gaseous raw material to the inside of the liquid raw material having a low content of the gaseous raw material, resulting in the inhibition of non-uniform generation of nuclei in the gas-liquid interface, which in turn leads to the improvement in quality of the resultant compound single crystal. As a result, the above method for producing a compound single crystal can grow a large single crystal having a high degree of uniformity in a short time with an improved grow rate.

(57) 要約: 成長レートを向上し、結晶均一性が高く大きな単結晶を短時間で育成できる化合物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置を提供する。原料

[続葉有]

WO 2005/080648 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

液において、原料ガスと接する気液界面から前記原料液の内部に向かう流れが生じるように、前記原料液を攪拌しながら化合物単結晶を成長させる。前記攪拌によって、原料ガスを容易に原料液に溶解することができ、短時間で過飽和状態を実現することが可能であり、化合物単結晶の成長レートを向上させることができる。しかも、前記攪拌によって、原料ガス濃度の高い気液界面から原料ガス濃度の低い原料液内部への流れが形成され、原料ガスの溶解も均一となるので、気液界面での不均一な核発生を抑制でき、得られる化合物単結晶の品質も向上する。

明 細 書

化合物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、化合物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置に関する。特に、ガリウムナイトライドやアルミニウムナイトライドなどのIII族窒化物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置に関する。

背景技術

[0002] 窒化ガリウム(GaN)などのIII族窒化物化合物半導体(以下、III族窒化物半導体またはGaN系半導体という場合がある)は、青色や紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザダイオード(LD)は、高密度光ディスクやディスプレイなどに応用され、また、青色発光ダイオード(LED)は、ディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDは、バイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは、蛍光灯の紫外線源として期待されている。

[0003] LDやLED用のIII族窒化物半導体(例えば、GaN)の基板は、通常、サファイア基板上に、気相エピタキシャル成長法を用いて、III族窒化物単結晶をヘテロエピタキシャル成長させることによって形成されている。気相成長方法としては、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)、水素化物気相成長法(HVPE法)、分子線エピタキシー法(MBE法)などがある。

[0004] 一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。GaNやAlNなどのIII族窒化物単結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は1万気圧以上であるため、従来、GaNを液相で成長させるためには1200℃(1473K)で8000気圧($8000 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)の条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Naなどのアルカリ金属をフラックスとして用いることで、750℃(1023K)、50気圧($50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)という比較的低温低圧でGaNを合成できることが明らかにされた。

[0005] 最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を800℃(1073K)、50気圧($50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)で溶融させ、この融解液(原料液)

を用いて96時間の育成時間で、最大結晶サイズが1.2mm程度の単結晶が得られている(例えば、特許文献1参照)。

[0006] また、サファイア基板上に有機金属気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法によってGaN結晶層を成膜したのち、液相成長(LPE: Liquid Phase Epitaxy)法によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

[0007] 以下に、Naなどのアルカリ金属をフラックスとして用いたGaN結晶の液相成長法について説明する。図8に、育成装置の概略構成図を示す。前記育成装置は、原料ガスである窒素ガスを供給するための原料ガス供給装置801、育成雰囲気圧力を調整するための圧力調整器802、結晶育成を行うための反応容器(ステンレス容器)803および加熱装置(電気炉)804を備える。ステンレス容器803の内部には、坩堝805がセットされている。原料ガス供給装置801からステンレス容器803へ原料ガスを供給するための接続パイプ806には、SUS系の材料が用いられている。坩堝805には、アルミナ(Al_2O_3)が用いられている。電気炉804内の温度は、 600°C (873K)～ 1100°C (1373K)に制御できる。雰囲気圧力は、圧力調整器802によって100気圧($100 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)以下の範囲で制御できる。なお、図8において、807は、ストップバルブを示し、808は、リーク弁を示す。

[0008] フラックスであるNaと原料である金属ガリウムとを、所定の量だけ秤量し、坩堝805内にセットする。また、坩堝805内に、種結晶としてサファイア基板上にMOCVD(有機金属気相成長法: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法によりGaNを成長させた基板をセットする。坩堝805をステンレス容器803内に挿入して、電気炉804内にセットし、原料ガス供給装置801につながっている接続パイプ806と接続する。育成温度を 850°C (1123K)、窒素雰囲気圧力を30気圧($30 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)とし、30時間および96時間育成温度で保持しGaN単結晶を成長させる。30時間の育成時間では厚み $50 \mu\text{m}$ 、96時間の育成時間では厚み $700 \mu\text{m}$ のGaN単結晶が成長する。

[0009] この結果より、現状の育成装置では、窒素をGa/Na融解液(原料液)に溶解させ過飽和状態を形成するためには、20～30時間程度を必要としている。また、厚み方

向(C軸方向)の成長レートは、 $10\mu\text{m}/\text{時間}$ 程度である。

- [0010] しかしながら、Ga₂Nを初めとするIII族窒化物単結晶の分野では、さらなる成長レートおよび品質の向上が求められている。

特許文献1:特開2002-293696号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 前記成長レートを向上させるためには、原料液(フラックス原料を含む場合もある)に原料ガスを効率よく溶解させることが必要である。しかしながら、例えば、従来のNaなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属をフラックスとして用いた窒化物半導体単結晶の液相成長法では、窒素などの原料ガスを加圧して原料液に溶解させるため、気液界面で不均一な核発生が生じやすい。気液界面で核発生が生じると本来成長させたい種結晶上での結晶成長が抑制されるため、結果として成長レートが低下する。
- [0012] そこで、本発明の目的は、成長レートを向上し、結晶均一性が高く大きな単結晶を短時間で育成できる化合物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0013] 上記目的を達成するために、本発明の製造方法は、原料ガスと原料液とを反応させて化合物単結晶を成長させる化合物単結晶の製造方法であって、前記原料液において、前記原料ガスと接する気液界面から前記原料液の内部に向かって流れが生じるように、前記原料液を攪拌しながら前記単結晶を成長させることを特徴とする製造方法である。

発明の効果

- [0014] 本発明者等は、化合物単結晶の成長について一連の研究を重ねた。その過程で、単結晶の成長において、原料液に原料ガスを過飽和状態で溶解させること、および気液界面での不均一な核発生を抑制することが重要であり、これが結晶成長レート向上の要因の一つであるという認識を得た。そこで、本発明では、上記のように、原料液において、原料ガスと接する気液界面から前記原料液の内部に向かって流れが

生じるように、前記原料液を攪拌することによって、この問題を解決した。すなわち、前記攪拌によって、原料ガスを容易に原料液に溶解することができ、短時間で過飽和状態を実現することが可能であり、化合物単結晶の成長レートを向上させることができる。しかも、前記攪拌によって、原料ガス濃度の高い気液界面から原料ガス濃度の低い原料液内部への流れが形成され、原料ガスの溶解も均一となるので、気液界面での不均一な核発生を抑制でき、得られる化合物単結晶の品質も向上する。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の製造装置の構成の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明の製造方法の工程の一例を示す模式図である。aは、坩堝への材料の挿入の一例を示す模式図であり、bは、前記坩堝の密閉性耐圧耐熱装置への挿入および前記密閉性耐圧耐熱容器への窒素の注入の一例を示す模式図であり、cは、前記密閉性耐圧耐熱容器の密閉の一例を示す模式図である。

[図3]図3は、本発明の製造装置の構成のその他の例を示す模式図である。

[図4]図4は、本発明の製造装置の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図5]図5は、本発明の製造装置の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図6]図6は、本発明の原料液の攪拌工程の一例を示す模式図である。aは、攪拌前の原料の溶解の一例を示す模式図であり、b〜dは、原料液の攪拌の一例を示す模式図である。

[図7]図7は、本発明の製造方法の工程のその他の例を示す模式図である。aは、坩堝への材料の挿入のその他の例を示す模式図であり、bは、液状のフラックス原料の注入の一例を示す模式図であり、cは、窒素の注入のその他の例を示す模式図であり、dは、原料液の取り出しの一例を示す模式図である。

[図8]図8は、従来の製造装置の構成の一例を示す模式図である。

[図9]図9は、従来の製造方法の工程の一例を示す模式図である。aは、育成中の坩堝内の板状テンプレートの状態の一例を示す模式図であり、bは、育成後、原料液を冷却した後の坩堝内の板状テンプレートの状態の一例を示す模式図である。

[図10]図10は、本発明の製造方法の工程のさらにその他の例を示す模式図である。aは、同時に、複数枚の板状テンプレートを、坩堝の底面に略垂直に立てた状態で

設置した一例を板状テンプレートの横方向から見た側面図であり、b〜dは、原料液の攪拌の一例を板状テンプレートの正面方向から見た正面図である。

[図11]図11は、本発明の原料液の攪拌工程のその他の例を示す模式図である。aは、攪拌羽根による攪拌の一例を示す模式図であり、bは、じゃま板による攪拌の一例を示す模式図であり、cは、坩堝内壁面の螺旋状の突起による攪拌の一例を示す模式図である。

[図12]図12は、本発明の製造装置の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図13]図13は、本発明の製造装置の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図14]図14は、本発明の密閉性耐圧耐熱容器回転機構の構成の一例を示す模式図である。

符号の説明

- [0016] 101、405、801 原料ガス供給装置
102、318、407、802 圧力調整器
103、305、401、501、803 密閉性耐圧耐熱容器
104、309、406、508、804 育成炉
105、109、307、403、409、503、807 ストップバルブ
106、410、808 リーク弁
107、306、402、502、601、805、901、1001、1101 坩堝
108、313、505 切り離し部分
110、308、404 接続部分
111、310、411、509 断熱材
112、311、412、510 ヒータ
113、312、413、511 熱電対
114、806 接続パイプ
115、205、315、414 接続配管
201、701 III族元素
202 アルカリ金属
203、603、702、902、1003、1105 テンプレート

204 上蓋
314 回転機構
316 密閉性耐圧耐熱容器回転機構
317 補助タンク装置
318 波板
408 フレキシブルパイプ
504 注入用パイプ
506、602、903、1002、1104 原料液
507 抽出用パイプ
703 フラックス原料
1102 蓋
1103 攪拌羽根
1106 じゃま板
1107 螺旋状の突起

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明の製造方法において、加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する密閉性耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置を準備し、前記容器中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れて加圧雰囲気下で密閉し、その容器を前記加熱装置内に収納し、前記加熱装置によって前記容器を加熱し前記その他の原料を液状にして原料液を調整し、この状態で、前記原料液を攪拌しながら前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させることが好ましい。前記密閉性耐圧耐熱容器は、その密閉性故に、接続パイプによって原料ガス供給装置と接続した状態を保持しなくても、原料ガスおよびその他の原料を入れて加圧雰囲気にすることができるので、接続パイプから切り離し、これを揺動させることが可能となり、原料液を自在に攪拌することができる。これに対し、従来の結晶育成装置は、その構造上、原料液を攪拌することが困難であった。すなわち、図8に示す装置では、原料ガス供給装置801とステンレス容器803とが、SUS製接続パイプ806で接続されており、このためステンレス容器803は固定された状態になっていた。また、後述のように、本

発明において、フレキシブルパイプ等を用いるなどの手段を講じることにより、接続パイプを切り離すことなく前記密閉性耐圧耐熱容器を揺動させてもよい。

[0018] 本発明の製造方法において、前記容器を揺動することにより前記原料液を攪拌しながら前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させることが好ましい。

[0019] 本発明の製造方法において、前記加熱装置を揺動することにより前記容器を揺動させることが好ましい。

[0020] 本発明の製造方法において、前記容器内に坩堝が設置され、前記坩堝内部および内壁面の少なくとも一方が、下記の(A)、(B)、(C)および(D)からなる群から選択される少なくとも一つを有することが好ましい。

(A)攪拌羽根

(B)じゃま板

(C)テンプレート

(D)螺旋状の突起

上記(C)のテンプレートは、例えば、後述のテンプレートなどである。

[0021] 本発明の製造方法において、前記揺動としては、例えば、移動運動、直線的な反復運動、振り子状反復運動、回転運動若しくはこれらの組み合わせ運動などが挙げられる。例えば、前記直線的な反復運動や前記回転運動などを組み合わせるなどして、気液界面から前記原料の内部に向かって流れが生じるように前記原料液を攪拌すれば、原料ガス濃度の高い気液界面から原料ガス濃度の低い原料液内部への流れが形成され、前記密閉性耐圧耐熱容器内壁面での不均一な核発生も抑制できるので、大きな成長レートを実現することが可能である。

[0022] 本発明の製造方法において、前記その他の原料は、フラックス原料を含むことが好ましい。

[0023] 本発明の製造方法において、前記単結晶製造装置は、さらに原料ガス供給装置を有し、前記その他の原料が入れられた前記容器に前記原料ガス供給装置を接続して前記原料ガスを供給し、供給終了後、前記容器から前記原料ガス供給装置を切り離し、その後、前記容器を揺動することが好ましい。

- [0024] 本発明の製造方法において、前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、かつ前記容器内の圧力を調整した後、前記容器から前記原料ガス供給装置を切り離すことが好ましい。
- [0025] 本発明の製造方法において、単結晶の生成後の前記容器内の前記原料ガスの圧力が減少していることが好ましい。
- [0026] 本発明の製造方法において、前記単結晶製造装置は、さらに原料ガス供給用の補助タンク装置を有し、前記補助タンク装置と前記容器とが接続されていてもよい。
- [0027] 本発明の製造方法において、前記単結晶製造装置は、さらに原料ガス供給装置を有し、前記原料ガス供給装置と前記容器とが、フレキシブルパイプによって接続され、前記原料ガス供給装置と前記容器とを切り離すことなく、前記容器を揺動してもよい。また、フレキシブルパイプを用いた本発明のその他の製造方法は、加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する密閉性耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置、原料ガス供給装置およびフレキシブルパイプを準備し、前記容器中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れて、その容器を前記加熱装置内に収納し、前記原料ガス供給装置と前記容器とを、フレキシブルパイプによって接続し、前記加熱装置によって前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、この状態で、前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させる製造方法である。なお、前記原料ガス供給装置と前記容器とを切り離すかどうかは任意であり、前述のように、前記原料ガス供給装置と前記容器とを切り離すことなく、前記容器を揺動しても、前記原料ガス供給装置と前記容器とを切り離し、前記容器を密閉状態として、前記容器を揺動しても、どちらでもよい。前記原料ガス供給装置と前記容器とを切り離すことなく、前記容器を揺動させれば、圧力調整器により前記容器の圧力を一定に保持しながら、安定して結晶成長を行うことができるため、一定の成長方位、成長レートを実現でき、より好ましい。
- [0028] 本発明の製造方法において、前記原料ガスは、窒素またはアンモニアの少なくとも一方を含有し、前記その他の原料は、III族元素(ガリウム、アルミニウム若しくはインジウム)とフラックス原料を含み、前記原料液中で生成される単結晶は、III族窒化物単結晶であることが好ましい。なお、前記III族元素は、1種類を単独で使用してもよいし

、若しくは2種類以上を併用してもよい。

[0029] 本発明の製造方法において、前記フラックス原料は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含むことが好ましい。この場合において、従来の製造方法では、例えば、育成温度を700℃(973K)以上とした場合には、前記アルカリ金属やアルカリ土類金属の蒸気圧が大きくなるため、反応容器内に温度分布が生じると凝集してしまう。これにより、原料液のフラックス比が変化するため、結晶成長に大きな影響を与える。また、反応容器に攪拌用のモーターを取り付けたとしても、前記反応容器が加熱装置内の高温領域にあるため、磁力がなくなってしまう、原料液を攪拌することは困難であった。これに対し、本発明の製造方法では、前記原料液を攪拌することができるので、前記アルカリ金属やアルカリ土類金属の使用においても、問題を生じない。なお、前記アルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、リチウム、カリウムなどを用いることができる。前記アルカリ土類金属としては、例えば、Ca、Mg、Sr、Ba、Beなどを用いることができる。前記アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、1種類を単独で使用してもよいし、若しくは2種類以上を併用してもよい。

[0030] 本発明の製造方法において、前記容器内に、組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u+v \leq 1$)で表される半導体層を有するテンプレートが、予め配置されていることが好ましい。

[0031] 本発明の製造方法では、前記容器内において、前記テンプレートの前記その他の原料液への浸漬が、加熱によって前記原料液を形成し、前記原料ガスを前記原料液に溶解した後に行われることが好ましい。

[0032] 本発明の製造方法において、前記容器内に坩堝が設置され、前記テンプレートが、板状テンプレートであり、前記坩堝の底面に略垂直に立てた状態で設置されていることが好ましい。また、板状テンプレートを用いた本発明のさらにその他の製造方法は、加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する密閉性耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置を準備し、前記容器内に坩堝を設置し、板状テンプレートを、前記坩堝の底面に略垂直に立てた状態で配置し、前記坩堝中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れ、前記坩堝を設置した容器を前記加熱装置内に収納し、前記加熱装置によって前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、

この状態で、前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させる製造方法である。本方法において、前記板状テンプレートは、一枚でもよいし、複数枚(例えば、2〜10枚)であってもよい。また、前記板状テンプレートの立て方は、略垂直状態であればよいので、若干傾いていてもよい。

[0033] 本発明の製造方法において、前記原料液が、前記板状テンプレートに対して平行方向に移動するように前記容器を揺動することが好ましい。

[0034] 本発明の製造方法では、化合物単結晶の成長終了後、前記容器から、少なくとも前記フラックス原料を取り出すことが好ましい。また、フラックス原料の取り出し工程を有する本発明のさらにその他の製造方法は、加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する密閉性耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置を準備し、前記容器中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れ、この容器を前記加熱装置内に収納し、前記加熱装置によって前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、この状態で、前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させ、化合物単結晶の成長終了後、前記容器から、少なくとも前記フラックス原料を取り出す製造方法である。

[0035] 本発明の製造方法において、前記その他の原料液が、少なくともガリウムおよびナトリウムを含み、その加熱温度が、100℃(373K)以上であることが好ましく、前記加熱温度が、300℃(573K)以上であることがより好ましく、前記加熱温度が、500℃(773K)以上であることがさらに好ましい。

[0036] 本発明の製造方法において、前記III族窒化物単結晶の成長レートは、30 $\mu\text{m}/$ 時間以上であることが好ましく、前記III族窒化物結晶の成長レートは、50 $\mu\text{m}/$ 時間以上であることがより好ましく、前記III族窒化物結晶の成長レートは、100 $\mu\text{m}/$ 時間以上であることがさらに好ましい。

[0037] 本発明の製造方法において、前記容器内の前記原料ガスの圧力は、5気圧($5 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)以上1000気圧($1000 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)以下であることが好ましい。加圧することで、前記原料液への前記原料ガスの溶解量を増やすことができるからである。

[0038] 本発明の製造方法において、前記加熱装置内に、不活性ガスが充填されているこ

とが好ましい。

- [0039] 本発明の製造方法において、前記その他の原料中にガリウムが含まれる場合において、消費される前記ガリウムの重量 X (g) および原子量 a ($=69.723$) に対して、前記容器の内部体積を V (リットル)、育成 (単結晶の生成) 時の雰囲気圧力を P (Pa)、育成温度を T (K)、前記その他の原料の秤量時の温度を $T1$ (K) としたとき、下記式 (1) を満足することが好ましく、下記式 (2) を満足することがより好ましく、下記式 (3) を満足することがさらに好ましい。

$$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 2 \quad (1)$$

$$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 5 \quad (2)$$

$$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 10 \quad (3)$$

- [0040] 本発明の製造方法では、前記単結晶製造装置において、前記加熱装置に収納される前記容器と前記加熱装置外部とをつなぐ配管は、前記原料液および前記その他の原料の少なくとも一方を凝集させにくい構造であることが好ましい。前記配管としては、例えば、前記容器と前記原料ガス供給装置の接続配管、前記フレキシブルパイプ、前記容器と前記補助タンク装置の接続配管などが挙げられる。

- [0041] 本発明の製造方法において、前記配管の内径は、3mm以下であることが好ましく、2mm以下であることがより好ましい。

- [0042] 本発明の単結晶製造装置は、本発明の製造方法に使用される単結晶製造装置であって、前記密閉性耐圧耐熱容器と、その内部に前記容器を収納する加熱装置と、前記容器を揺動する揺動装置とを含む単結晶製造装置である。

- [0043] 本発明の単結晶製造装置において、前記加熱装置とともに前記容器が揺動することが好ましい。

- [0044] 本発明の単結晶製造装置において、前記揺動としては、例えば、移動運動、直線的な反復運動、振り子状反復運動、回転運動若しくはこれらの組み合わせ運動などが挙げられる。

- [0045] 本発明の単結晶製造装置において、前記容器内部に坩堝が設置され、前記坩堝内部および内壁面の少なくとも一方が、下記の (A)、(B)、(C) および (D) からなる群から選択される少なくとも一つを有することが好ましい。

- (A) 攪拌羽根
- (B) じゃま板
- (C) テンプレート
- (D) 螺旋状の突起

上記(C)のテンプレートは、例えば、後述のテンプレートなどである。

- [0046] 本発明の単結晶製造装置において、前記容器は、一定温度に保持されるように前記加熱容器に収納されていることが好ましい。前記原料液がアルカリ金属やアルカリ土類金属を含む場合には、例えば、育成温度を700℃(973K)以上とした場合、その蒸気圧が大きくなるため、前記容器内に温度分布が生じると前記原料液が凝集してしまい、結晶成長に対して大きな影響を与えてしまうことがあるからである。
- [0047] 本発明の単結晶製造装置において、さらに、原料ガス供給装置を含むことが好ましい。
- [0048] 本発明の単結晶製造装置において、前記容器と前記原料ガス供給装置とは、接続および切り離しが自在であることが好ましい。
- [0049] 本発明の単結晶製造装置において、さらに、フレキシブルパイプを含み、これによって前記容器と前記原料ガス供給装置とが接続されていてもよい。
- [0050] 本発明の単結晶製造装置において、さらに、原料ガス供給用の補助タンク装置を含み、前記補助タンク装置が前記容器と接続されていてもよい。
- [0051] 次に、本発明の実施の形態として、本発明の化合物単結晶の製造方法の一例について、III族窒化物単結晶の製造方法を例に説明する。
- [0052] 本発明のIII族窒化物単結晶の製造方法では、例えば、窒素を含む雰囲気(好ましくは1000気圧($1000 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)以下の加圧雰囲気)下において、III族元素(ガリウム、アルミニウム若しくはインジウム)およびアルカリ金属とを含む原料液と窒素とを反応させて、III族窒化物単結晶を成長する。なお、前記III族元素は、前述のとおり、1種類を単独で使用してもよいし、若しくは2種類以上を併用してもよい。前記アルカリ金属についても、前述のとおりである。窒素を含む雰囲気下としては、例えば、窒素ガス雰囲気や、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気を適用できる。
- [0053] (実施形態1)

本形態は、密閉性耐圧耐熱容器を接続パイプから切り離すことが可能で、加熱装置を揺動させることで前記密閉性耐圧耐熱容器も揺動させる例である。以下、本形態の製造装置の一例、およびそれを用いた製造方法の一例について説明する。

[0054] 前記製造装置は、原料ガスを供給するための原料ガス供給装置、育成雰囲気圧力を調整するための圧力調整器、結晶育成を行うための密閉性耐圧耐熱容器、加熱装置および加熱装置全体を揺動する揺動装置を備える。原料ガスには、窒素またはアンモニアを含有するガスが用いられる。密閉性耐圧耐熱容器には、例えば、SU S316などのSUS系材料、インコネル、ハステロイ若しくはインコロイなどの高温高压に耐性のある材料が利用できる。特に、インコネル、ハステロイ若しくはインコロイなどの材料は、高温高压化における酸化に対しても耐性があり、不活性ガス以外の雰囲気でも利用でき、再利用、耐久性の点から好ましい。密閉性耐圧耐熱容器の内部には、坩堝がセットされている。坩堝材料には、例えば、アルミナ(Al_2O_3)、BN、PBN、 MgO 、 CaO 、 W などを用いることができる。前記加熱装置には、例えば、断熱材とヒータとから構成される電気炉などを用いることができる。前記加熱装置は、育成炉に収められ、例えば、熱電対などにより温度管理されることが好ましい。特に、原料液(フラックス原料を含む場合がある)の凝集を防止する観点から、密閉性耐圧耐熱容器の温度が均一に保持されるように温度管理をすることが好ましい。

[0055] 加熱装置(育成炉)内の温度は、例えば、 600°C (873K) \sim 1100°C (1373K) に制御できる。雰囲気圧力は、圧力調整器によって、例えば、1000気圧($1000 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)以下の範囲で制御できる。密閉性耐圧耐熱容器の切り離しが自在なため、密閉性耐圧耐熱容器を加熱装置(育成炉)内に固定し、加熱装置(育成炉)全体を揺動することが可能となる。

[0056] 坩堝の中に、フラックスとしてのアルカリ金属と、III族元素とを挿入し、密閉性耐圧耐熱容器内に窒素を含む反応ガスを充填することにより、液相成長により、III族窒化物単結晶を製造することができる。窒素を含む加圧雰囲気中で、III族元素(ガリウム、アルミニウム若しくはインジウム)とアルカリ金属とを含む原料液中に窒素を溶解させ、III族窒化物結晶を成長させる。なお、前記原料液は、さらに、アルカリ土類金属を含んでもよい。前記III族元素は、前述のとおり、1種類を単独で使用してもよいし、若

しくは2種類以上を併用してもよい。前記アルカリ金属、アルカリ土類金属についても、前述のとおりである。前述のとおり、前記原料液に前記アルカリ金属や前記アルカリ土類金属が含まれると、700℃(973K)以上の高温下ではその蒸気圧が大きくなるため、前記密閉性耐圧耐熱容器内に温度分布が生じると前記原料液が凝集してしまう。例えば、ナトリウムの800℃(1073K)での蒸気圧は、300Torr(300×133.322Pa)であり、前記原料液がナトリウムを含む場合、前記温度分布が10℃(=10K)以下であればほとんど凝集が観測されないが、20℃(=20K)以上では凝集が観測され、50℃(=50K)以上ではほとんどの原料液が低温部分に凝集する。そのため、前記密閉性耐圧耐熱容器の温度を均一に保持することが好ましい。

[0057] 前記原料液は、原料を坩堝に投入し加熱することによって調製される。温度は、例えば、700℃(973K)～1100℃(1373K)に調整される。また、窒素を含む原料ガスは、加圧雰囲気状態で密閉性耐圧耐熱容器に充填することが好ましく、原料ガスによる密閉性耐圧耐熱容器内の雰囲気圧力は、加熱後に調整することが好ましい。雰囲気圧力は、例えば、1気圧(1×1.01325×10⁵Pa)～1000気圧(1000×1.01325×10⁵Pa)程度に調整される。前記原料液を形成した後、前記原料液が窒素で過飽和の状態になるとIII族窒化物結晶が析出する。

[0058] 前記坩堝内部には、テンプレートを挿入してもよい。テンプレートとは、サファイアなどの基板上に組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u+v \leq 1$)で表される半導体層を形成したものや、組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u+v \leq 1$)で表される単結晶などを意味する。坩堝内に種結晶としてテンプレートを挿入することで、テンプレートに厚膜の単結晶を成長させることができ、容易に大面積の基板を実現できる。テンプレートは、原料液形成時に浸漬させていてもよいが、ある程度窒素が原料液に溶解した状態で浸漬させることがさらに好ましい。

[0059] 次に、図2を用いて、前記製造装置を用いたIII族窒化物単結晶の製造方法の一例について具体的に説明する。

[0060] 図2(a)に示すように、坩堝107に、原料であるIII族元素201、フラックスであるアルカリ金属202およびサファイア基板上に組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u+v \leq 1$)で表される半導体層を有するテンプレート203を挿入する。

前記III族元素201およびアルカリ金属202の秤量は、アルカリ金属202の酸化や水分吸着を回避するため、窒素で置換されたグローブボックス中で行われることが好ましい。前記グローブボックス内をArやNeなどで置換することがさらに好ましい。

[0061] 次に、図2(b)に示すように、坩堝107を密閉性耐圧耐熱容器103に挿入し、上蓋204を閉める。ストップバルブ109を閉じた後、グローブボックスから取り出す。

[0062] 次に、密閉性耐圧耐熱容器103を原料ガス供給装置(図示せず)に接続し、ストップバルブ109を開放し、密閉性耐圧耐熱容器103に原料ガスを注入する。このとき、図示していないが、ロータリーポンプなどで密閉性耐圧耐熱容器103内を真空引きし、その後再び原料ガスを注入し置換する工程を行うことが好ましい。

[0063] 次に、図2(c)に示すように、ストップバルブ109を閉じて、切り離し部分108をはずすことで、切り離す。

[0064] なお、グローブボックス内で原料ガスを注入し、その後、ストップバルブ109を閉じて、切り離し部分108をはずすことで切り離しても、同様の効果が得られる。

[0065] 次に、密閉性耐圧耐熱容器103を、加熱装置(育成炉)内に固定する。原料の溶解および結晶成長の条件は、フラックスの成分や雰囲気ガス成分およびその圧力によって変化するが、例えば、温度が700℃(973K)〜1100℃(1373K)、好ましくは700℃(973K)〜900℃(1173K)の低温で育成が行われる。圧力は、1気圧($1 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)以上、好ましくは5気圧($5 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)以上1000気圧($1000 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)以下で行われる。育成温度に昇温することにより原料液を坩堝内に形成し、加熱装置(育成炉)を揺動させ、原料液を攪拌させながら、密閉性耐圧耐熱容器内で、原料液と原料ガスを反応させて、III族窒化物半導体の単結晶を生成する。なお、消費されるIII族元素の量に対して密閉性耐圧耐熱容器の内部体積が小さい場合には、窒素が消費されることにより密閉性耐圧耐熱容器内の圧力が低下する。この場合には、育成中に揺動を一時停止し、再び切り離し部分108を原料ガス供給装置に接続し、密閉性耐圧耐熱容器に原料ガスを注入し、密閉性耐圧耐熱容器内の圧力を調整する。その後、再び切り離し部分108を切り離し、揺動させながら育成を再開する。これにより、より安定な育成が可能となる。

[0066] なお、加熱装置(育成炉)内には、不活性ガスが充填されていることが好ましい。空

気中で密閉性耐圧耐熱容器を高温下に保持すると、酸化するため再利用が困難となる。Ar、N₂、He、Neなどの不活性ガス中に密閉性耐圧耐熱容器を保持することで、密閉性耐圧耐熱容器の再利用が可能となる。

[0067] なお、切り離し部分108で切り離した後、加熱装置(育成炉)に固定したが、この場合、密閉性耐圧耐熱容器103内の圧力を細かく調整することが困難である。そのため、密閉性耐圧耐熱容器103を加熱装置(育成炉)に固定し、育成温度に昇温したのち、圧力を調整して、その後切り離し部分108で切り離すことがさらに好ましい。

[0068] 図6を用いて、原料液の攪拌作用について説明する。はじめに、図6(a)に示すように、加熱装置(育成炉)を傾けることで(図示せず)、その中に固定されている坩堝601を傾けて、テンプレート603が原料液602に浸漬しない状態で加熱装置(育成炉)を昇温し、原料を溶解する。次に、所望の育成温度および育成圧力に設定後、前記加熱装置(育成炉)および坩堝601を左右に揺動することで、原料液を揺らし攪拌させる(図6(b)～(d))。

[0069] 図6では、テンプレート603を坩堝601の下面に固定しているが、この場合、原料液602への窒素の溶解が不十分な状態でテンプレートを浸漬させることとなる。原料を溶解後、坩堝を揺動し、窒素を十分に溶解させた後、テンプレートを浸漬させることがさらに好ましい。

[0070] 図2や図6には、種結晶であるテンプレートを坩堝の底部に設置したり、斜めに設置したりする方法が図示されている。しかしながら、安価に結晶基板を供給するためには、複数枚を同時に結晶成長させることが必要不可欠となる。ここで、複数枚の板状テンプレートを坩堝の底部に対して斜め、または平行に設置した場合には、大きな問題が生じることがわかった。

[0071] 図9は、複数枚の板状テンプレート902を、坩堝901内に底面に平行に設置した状態を示している。図9(a)は、育成中の坩堝901内の原料液902と板状テンプレート903の状態を示している。図9(b)は、育成後、原料液903を冷却した後の坩堝901内の原料液902と板状テンプレート903の状態を示している。アルカリ金属とIII族元素とからなる原料液は、冷却すると凝固し、収縮する。そのため、図9(b)のように中心部分が凹形状となり、板状テンプレート903に矢印の方向に応力が発生する。この応

力により、基板に歪みが生じ、応力が大きい場合には、割れが発生する。

- [0072] 上記の結果をもとに、図10に示すように、複数枚の板状テンプレート1003を、坩堝1001の底面に略垂直に立てた状態で設置することを検討した。
- [0073] 密閉性耐圧耐熱容器(図示せず)の内部に、坩堝1001をセットする。次に、密閉性耐圧耐熱容器を原料ガス供給装置に接続し、ストップバルブを開放し、密閉性耐圧耐熱容器に原料ガスを注入する(図示せず)。坩堝1001の内部には、原料であるIII族元素とフラックスであるアルカリ金属とを挿入する。同時に、複数枚の板状テンプレート1003を、図10(a)に示すように、坩堝1001の底面に略垂直に立てた状態で設置する。なお、図10(a)は、板状テンプレート1003を横方向から見た側面図である。
- [0074] 密閉性耐圧耐熱容器を加熱装置(育成炉)に固定し(図示せず)、所望の育成温度および育成圧力に設定後、前記加熱装置(育成炉)および坩堝1001を左右に揺動することで、原料液を揺らし攪拌させる(図10(b)～(d))。なお、図10(b)～(d)は、板状テンプレート1003を正面から見た正面図である。
- [0075] 図10(b)～(d)に示すように、原料液が、板状テンプレートに対して平行方向に移動するように密閉性耐圧耐熱容器を揺動することが好ましい。これにより、板状テンプレートが原料液の攪拌の妨げとなることを防止でき、板状テンプレート間に原料液の流れを形成することができ、均一な結晶成長を同時に促進できる。
- [0076] 一定時間定温定圧で結晶成長させた後、室温まで温度を下げて、板状テンプレートを取り出したところ、板状テンプレート上にIII族窒化物単結晶を成長でき、板状テンプレートおよびIII族窒化物単結晶には割れやひびなどは観測されなかった。
- [0077] アルカリ金属、例えば、ナトリウムは、固体($970\text{kg}/\text{m}^3$)と液体($760\text{kg}/\text{m}^3$ 、 800°C (1073K))の比重の差が22%と大きいため、凝固時の収縮も大きい。そのため、坩堝底面に略垂直に立てた状態で板状テンプレートを設置しなければ、取り出し時、すなわち冷却時に、板状テンプレートに応力が働くため、破損させてしまう。また、窒素が気液界面からの加圧により溶解するため、板状テンプレートを略垂直に立てた状態で設置することで上下方向の濃度分布低減にも効果的である。さらに、攪拌方向を板状テンプレートと平行に行うことで、濃度が均一な原料液を形成できる。以上より、坩堝底面に対して略垂直に立てた状態で板状テンプレートを設置する方法は、

アルカリ金属とⅢ族元素とからなる原料液中に加圧窒素を溶解させ、その原料液中でⅢ族窒化物単結晶を成長させる製造方法において、その実用的効果は大きい。なお、前記板状テンプレートの設置方法は、本発明の必須要件ではなく、実施するかどうかは任意である。

[0078] (実施形態2)

本形態は、密閉性耐圧耐熱容器を接続パイプから切り離すことが可能で、前記密閉性耐圧耐熱容器のみを揺動させる例である。以下、本形態の製造装置の一例、およびそれを用いた製造方法の一例について説明する。

[0079] 前記製造装置は、原料ガスを供給するための原料ガス供給装置、育成雰囲気の圧力を調整するための圧力調整器、結晶育成を行うための密閉性耐圧耐熱容器、加熱装置(育成炉)および密閉性耐圧耐熱容器を揺動するための回転機構を備える。前記回転機構により、前記密閉性耐圧耐熱容器が回転する。前記密閉性耐圧耐熱容器内に坩堝が挿入され固定されている場合には、坩堝も同時に回転することができる。前記密閉性耐圧耐熱容器のみを揺動するために、接続配管に回転機構が取り付けられ、例えば、回転方向を周期的に反転させることで、原料液をさらに効率よく攪拌することが可能となり、原料液への窒素の溶解を向上させる。密閉性耐圧耐熱容器のみを揺動させる以外は、実施形態1と同様にして、化合物単結晶を製造できる。Ⅲ族元素とアルカリ金属とからなる原料液では、例えば、坩堝壁との摩擦によっても攪拌される。

[0080] 本形態のように、密閉性耐圧耐熱容器を回転運動させる攪拌方法では、実施形態1の直線的な反復運動の攪拌方法よりも、坩堝内壁面での不均一な核発生を抑制できる。すなわち、実施形態1の直線的な反復運動の攪拌方法では、坩堝内壁面に原料液が常には接していない状況となるため、窒素などの原料ガスとの反応が激しくなり、不均一な核発生を促進することとなる。これに対し、本形態のような回転運動の攪拌方法では、坩堝内壁面に原料液が常に接しているため、不均一な核発生を抑制できる。また、原料ガスを気液界面から原料液に溶解させる本発明の製造方法では、気液界面で不均一な核発生が生じやすい。そのため、原料ガスと接する気液界面から原料液の内部に向かって流れが生じるように原料液を攪拌する必要がある。本形

態におけるそのための機構の3つの例を、図11に示す。

[0081] 図11(a)に示す機構では、坩堝1101に蓋1102がされ、前記蓋1102から攪拌羽根1103が釣り下がっていて、密閉性耐圧耐熱容器(図示せず)および坩堝1101を回転することで原料液1104に回転方向の対流が生じ、前記攪拌羽根1103により、より攪拌が促進される。このとき、前記攪拌羽根1103により、原料液1104に下方向、すなわち、気液界面から原料液の内部に向かって流れが生じる。

[0082] 図11(b)に示す機構では、気液界面にじゃま板1106が取り付けられていて(前記じゃま板1106は、坩堝1101に一体化されていてもよい。)、密閉性耐圧耐熱容器(図示せず)および坩堝1101を回転させて原料液1104に回転方向の対流が生じたときに、前記じゃま板1106により、気液界面から原料液1104の内部に向かって流れが生じる。

[0083] 図11(c)に示す機構では、坩堝1101の内壁面に螺旋状の突起1107が形成されていて、密閉性耐圧耐熱容器(図示せず)および坩堝1101を回転させて原料液1104に回転方向の対流が生じたときに、前記螺旋状の突起1107により、気液界面から原料液1104の内部に向かって流れが生じる。

[0084] 密閉性耐圧耐熱容器を回転する装置としては、例えば、前述の接続配管に回転機構を取り付けた装置が挙げられるが、これに制限されるものではなく、例えば、密閉性耐圧耐熱容器の下部に、密閉性耐圧耐熱容器回転機構を取り付けた装置としてもよい。この場合には、さらに、密閉性耐圧耐熱容器に原料ガス供給用の補助タンク装置を取り付けてもよい。また、前記密閉性耐圧耐熱容器と補助タンク装置を接続する接続配管の中間部分に圧力を調整するための圧力調整器を取り付けてもよい。前記補助タンク装置の圧力は、前記密閉性耐圧耐熱容器の圧力よりも高くなっている。これにより、前記密閉性耐圧耐熱容器で消費される原料ガスを補給することが可能となる。

[0085] (実施形態3)

本形態は、原料ガス供給装置と密閉性耐圧耐熱容器とが、フレキシブルパイプによって接続され、前記原料ガス供給装置と前記容器を切り離すことなく、前記容器を揺動させる例である。以下、本形態の製造装置の一例、およびそれを用いた製造方法

の一例について説明する。

[0086] 前記製造装置は、原料ガスを供給するための原料ガス供給装置、育成雰囲気圧力を調整するための圧力調整器、結晶育成を行うための密閉性耐圧耐熱容器、フレキシブルパイプ、加熱装置（育成炉）および加熱装置（育成炉）全体を揺動する揺動装置を備える。前記原料ガス供給装置と前記密閉性耐圧耐熱容器とが、前記フレキシブルパイプで接続されているため、密閉性耐圧耐熱容器を切り離さずとも、加熱装置（育成炉）全体を揺動させて、坩堝内の原料液を攪拌することができる。原料ガス供給装置と密閉性耐圧耐熱容器を切り離すことなく、密閉性耐圧耐熱容器を揺動させる以外は、実施形態1と同様にして、化合物単結晶を製造できる。この場合、原料ガス供給装置と密閉性耐圧耐熱容器とを切り離す必要がないため、圧力調整器により密閉性耐圧耐熱容器の圧力を一定に保持しながら、安定して結晶成長を行うこともでき、一定の成長方位、成長レートを実現できる。なお、前述のとおり、前記原料ガス供給装置と前記容器とを切り離し、前記容器を密閉状態として、前記容器を揺動してもよく、前記原料ガス供給装置と前記容器とを切り離すかどうかは任意である。

[0087] 前記実施形態1から3において、密閉性耐圧耐熱容器に取り付けられた原料ガス供給用の接続配管は、加熱装置外に配置されることが好ましい。ストップバルブ、圧力調整機、フレキシブルパイプなどは、加熱装置外に配置される必要があるからである。前述のように、前記原料液に前記アルカリ金属やアルカリ土類金属が含まれる場合には、700℃(973K)以上の高温下ではその蒸気圧が大きくなるため、密閉性耐圧耐熱容器内に温度分布が生じると凝集してしまう。そのため、密閉性耐圧耐熱容器本体の温度は、好ましくは、均一に保持される。しかしながら、前記接続配管は、加熱装置外に配置されるため、前記接続配管の内径が大きすぎると原料液やフラックス原料の蒸気が移動しやすくなり、前記接続配管内の低温領域にそれらが凝集し、凝固してしまう。これにより、原料液中のフラックス比が変化して、結晶成長に大きな影響を与える。また、前記接続配管がつまってしまうと、成長途中で窒素を補給したり、フレキシブルパイプで窒素を供給したりすることができなくなり、結晶成長に大きな影響を与える。密閉性耐圧耐熱容器に取り付けられた原料ガス供給用の接続配管の内径依存性を評価したところ、内径が3mm以上では、前記接続配管内で凝集、

凝固が生じやすく、内径が3mm以下では、凝集がかなり抑制され、内径が2mm以下では、凝集がほとんど生じないことが分かった。そこで、前記接続配管の内径は、3mm以下とすることが好ましく、2mm以下とすることがより好ましい。なお、前記フレキシブルパイプ、前記容器と前記補助タンク装置の接続配管なども、同様の内径とすることが好ましい。

[0088] (実施形態4)

本形態は、化合物単結晶の成長終了後、密閉性耐圧耐熱容器からフラックス原料を含む原料液を取り出す工程を有する場合の例である。本発明では、密閉性耐圧耐熱容器にフラックス原料を注入する工程と、化合物単結晶の生成後に密閉性耐圧耐熱容器からフラックス原料を含む原料液を抽出する工程とを有することが好ましい。なお、本形態は、本発明の必須要件ではなく、実施するかどうかは任意である。以下、本形態の製造方法の一例について説明する。

[0089] 予めIII族元素が挿入されている密閉性耐圧耐熱容器内の坩堝中に、フラックス原料の注入用パイプによりフラックス原料を注入する。その際、密閉性耐圧耐熱容器内の雰囲気窒素を窒素置換しておくことにより、フラックス原料の酸化を防止することが好ましい。その後、密閉性耐圧耐熱容器内を加圧雰囲気窒素に調製し、加熱して原料液を形成し、原料ガスが過飽和状態となった原料液から単結晶を析出させる。

[0090] 化合物単結晶の成長終了後、加熱装置(育成炉)内を、原料液が凝固しない温度とした状態で、原料液を坩堝から取り出す。密閉性耐圧耐熱容器の圧力を減圧し、抽出用パイプを原料液に挿入し、密閉性耐圧耐熱容器内を加圧することで、抽出用パイプより原料液が取り出される。ナトリウムとガリウムの原料液では、例えば、100℃(373K)以上、好ましくは300℃(573K)以上、より好ましくは500℃(773K)以上で行われる。

[0091] これにより、冷却時に原料液が凝固し収縮して、形成された単結晶が破損することを回避することができる。また、ナトリウムなどのアルカリ金属は、水と激しく反応するため、エタノールなどで処理する必要があり、単結晶の取り出しに時間を要していたが、ナトリウムなどの抽出用パイプにより取り出すことで、単結晶の取り出しも容易になる。

- [0092] 次に、図7を用いて、前記工程の一例について具体的に説明する。
- [0093] 図7(a)に示すように、坩堝502の内部には、原料であるIII族元素701およびテンプレート702を挿入する。次に、図7(b)に示すように、外部から液状のフラックス原料703を注入する。注入用パイプ504には、図示していないが、例えば、マイクロヒーターなどを巻いておき、注入用パイプ504の温度を、フラックス原料の融点以上に保持しておくことが好ましい。
- [0094] 次に、図7(c)に示すように、密閉性耐圧耐熱容器501に原料ガスを注入するため、切り離し部分505を原料ガス供給装置(図示せず)に接続する。ストップバルブ503を開放し、原料ガスを原料ガス供給装置から密閉性耐圧耐熱容器501へ供給する。密閉性耐圧耐熱容器501を加熱装置(育成炉)に固定し(図示せず)、育成温度に昇温したのち、圧力調整を行う。圧力調整後、ストップバルブ501を閉じて、切り離し部分505をはずすことで、切り離す。
- [0095] 化合物単結晶の成長終了後、原料液506を坩堝502から取り出す。原料液506を温度降下させ、密閉性耐圧耐熱容器内の圧力を減圧し、原料液506を融解液の状態で保持し、抽出用パイプ507を原料液506に挿入し、密閉性耐圧耐熱容器内を加圧することで、抽出用パイプ507より原料液506を外部の容器に取り出す(図7(d))。
- [0096] 密閉性耐圧耐熱容器にフラックス原料を注入する工程と、化合物単結晶の生成後に密閉性耐圧耐熱容器からフラックス原料を含む原料液を抽出する工程とを行うこと以外は、実施形態1と同様にして、化合物単結晶を製造できる。
- [0097] 図1に、本発明の製造装置の一例の概略構成図を示す。原料ガス供給装置101、圧力調整器102、密閉性耐圧耐熱容器103、育成炉104および育成炉104全体を揺動する揺動装置を備える。圧力調整器102の後には、ストップバルブ105とリーク弁106が取り付けられている。密閉性耐圧耐熱容器103の内部には、坩堝107がセットされている。原料ガスを供給するための接続パイプ114と、密閉性耐圧耐熱容器103とは、切り離し部分108により切り離すことができる。密閉性耐圧耐熱容器103の上部には、ストップバルブ109が接続部分110を介して取り付けられている。育成炉104の内部には、断熱材111とヒータ112とから構成される電気炉が配置され、熱電対113により温度管理される。密閉性耐圧耐熱容器103は、電気炉内に固定され、

育成炉104全体を矢印の方向に揺動することができる。なお、図1において、115は接続配管を示す。

[0098] 図3に、本発明の製造装置のその他の例の概略構成図を示す。図示のように、密閉性耐圧耐熱容器305の内部に、坩堝306がセットされている。原料ガスを供給するための接続パイプ(図示せず)と、密閉性耐圧耐熱容器305とは、切り離し部分313により切り離すことができる。密閉性耐圧耐熱容器305の上部には、ストップバルブ307が接続部分308を介して取り付けられている。育成炉309の内部には、断熱材310とヒータ311とから構成される電気炉が配置され、熱電対312により温度管理される。接続配管315に回転機構314が取り付けられており、密閉性耐圧耐熱容器のみを揺動することができる。

[0099] 図12に、本発明の製造装置のさらにその他の例の概略構成図を示す。なお、図12において、図3と同一部分には同一符号を付している。接続配管315に回転機構314が取り付けられているのに代えて、密閉性耐圧耐熱容器305の下部に密閉性耐圧耐熱容器回転機構316が取り付けられていること以外は、図3の装置と同様である。

[0100] 図13に、本発明の製造装置のさらにその他の例の概略構成図を示す。なお、図13において、図12と同一部分には同一符号を付している。密閉性耐圧耐熱容器305に原料ガス供給用の補助タンク装置317が取り付けられていること、およびストップバルブ307に代えて、圧力調整器318が接続部分308を介して取り付けられていること以外は、図12の装置と同様である。

[0101] なお、図12および図13の製造装置においては、前記密閉性耐圧耐熱容器回転機構316の回転軸部分の下部を、図14に示すように歯車状にし、波板318を上矢印のように左右に動かすことで、直線的な反復運動を、下の矢印のような回転方向の変わる回転運動に変換することができる。なお、図14は、前記密閉性耐圧耐熱容器回転機構316の回転軸を下から見た模式図である。

[0102] 図4に、本発明の製造装置のさらにその他の例の概略構成図を示す。原料ガス供給装置405、圧力調整器407、密閉性耐圧耐熱容器401、フレキシブルパイプ408、育成炉406および育成炉406全体を揺動する揺動装置を備える。圧力調整器407

の後には、ストップバルブ409とリーク弁410が取り付けられている。密閉性耐圧耐熱容器401の内部に、坩堝402がセットされている。密閉性耐圧耐熱容器401の上部には、ストップバルブ403が接続部分404を介して取り付けられている。育成炉406の内部には、断熱材411とヒータ412とから構成される電気炉が配置され、熱電対413により温度管理される。密閉性耐圧耐熱容器401と原料ガス供給装置405の接続にフレキシブルパイプ408が用いられているため、ストップバルブ403は、開放しても、閉じてもどちらでもよい。開放した場合には、密閉性耐圧耐熱容器401内の圧力を一定に保持できるので安定な育成が可能となる。III族元素の消費量に対して十分な窒素が密閉性耐圧耐熱容器401内に注入されている場合には、ストップバルブ403を閉じていてもよい。この場合には、原料ガス供給装置405が複数の密閉性耐圧耐熱容器に接続されている場合に、リークなどが生じて、他の装置に影響を与えないので、実用的な効果が期待できる。密閉性耐圧耐熱容器401は、電気炉内に固定され、育成炉406全体を矢印の方向に揺動することができる。なお、図4に示す装置において、414は接続配管を示す。

- [0103] 図5に、本発明の製造装置のさらにその他の例の概略構成図を示す。図示のように、密閉性耐圧耐熱容器501の内部に、坩堝502がセットされている。密閉性耐圧耐熱容器501には、フラックス原料の注入用パイプ504および抽出用パイプ506が取り付けられている。原料ガスを供給するための接続パイプ(図示せず)と、密閉性耐圧耐熱容器501とは、切り離し部分505により切り離すことができる。密閉性耐圧容器501の上部には、ストップバルブ503が取り付けられている。育成炉508の内部には、断熱材509とヒータ510とから構成される電気炉が配置され、熱電対511により温度管理される。密閉性耐圧耐熱容器501は、電気炉内に固定され、育成炉508全体を矢印の方向に揺動することができる。

実施例 1

- [0104] 図1の製造装置を用いて、III族窒化物単結晶を製造した。製造方法には、図2に示す方法を用いた。密閉性耐圧耐熱容器103には、SUS316から構成されるステンレス容器を用いた。III族元素201には、Ga3gを、アルカリ金属202には、Na3gを用いた。テンプレート203には、サファイア基板温度を1020℃(1293K)〜1100℃(137

3K)になるように加熱したのち、トリメチルガリウム(TM₃G)とNH₃とを基板上に供給することによって、サファイア基板にGaNからなる半導体層を成膜したものを用いた。前記テンプレートの大きさとしては、20mm×20mmのものを用いた。図1の圧力調整器102を25気圧($25 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)に設定し、原料ガスを原料ガス供給装置101からステンレス容器103に供給した。原料ガスには、窒素を用いた。本実施例では、密閉性耐圧耐熱容器103の材質としてSUS316を用いているため、電気炉内を窒素雰囲気とした。そのため、単結晶の生成後においても、密閉性耐圧耐熱容器の腐食はほとんどなく、再利用することができた。なお、雰囲気ガスは、窒素以外でもよく、Arなどの不活性ガスであれば、密閉性耐圧耐熱容器の腐食を低減できる。

- [0105] 育成温度に昇温することにより原料液を坩堝内に形成し、育成炉104を矢印の方向に揺動させて、III族窒化物半導体の単結晶を生成した。前記育成温度を850℃(1123K)、850℃(1123K)での窒素雰囲気圧力を50気圧($50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)とした。
- [0106] 窒素が消費され、ステンレス容器内の圧力が低下するのを防止するため、育成中に、数回窒素を再注入した。育成開始から10時間後に揺動を一時停止し、切り離し部分108を原料ガス供給装置101と接続し、ステンレス容器103に原料ガスを注入し、ステンレス容器103内の圧力を50気圧($50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)に調整した。その後、再び切り離し部分108を切り離し、揺動を再開し、育成を継続した。
- [0107] 成長時間30時間に対して1mm厚の単結晶を成長させることができた。坩堝を揺動させ、原料液を攪拌し、窒素を効率よく溶解させているため、窒素溶解時間は10時間以内に短縮でき、成長レートとしても50 μm/時間を実現することができた。

実施例 2

- [0108] 本実施例では、密閉性耐圧耐熱容器の内部体積を変更し、密閉性耐圧耐熱容器を原料ガス供給装置と切り離したままで育成を継続させた例について説明する。
- [0109] まず、内部体積Vが 7.5×10^{-2} (リットル)の密閉性耐圧耐熱容器を用い、育成途中の窒素の補充による圧力調整を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてIII族窒化物単結晶を製造した。GaおよびNaの秤量時の温度T1は、27℃(300K)とした。この場合、 $V \times (P / 1.01235 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 2$ (ここで

、 $V=7.5 \times 10^{-2}$ (リットル)、 $T_1=300$ (K)、ガリウムの原子量 $a=69.723$ 、実施例1より、育成時の雰囲気圧力 $P=50 \times 1.01235 \times 10^5$ (Pa)、育成温度 $T=1123$ (K)、消費されるガリウムの重量 $X=3$ (g))となる。ここで、ボイルーシャルルの法則により、育成時(50気圧、1123K)の密閉性耐圧耐熱容器内の窒素の体積(7.5×10^{-2} リットル)を、1気圧、300Kでの体積に換算すると、約1リットルとなる。また、1気圧、300Kの雰囲気下で、 $Ga_3g(0.043 \text{モル})$ を消費するために必要とされる窒素量は、 $Ga + 1/2 N_2 \rightarrow GaN$ より、約0.5リットル($22.4 \times (0.043/2) \times (300/273) = 0.53$)である。そのため、 Ga_3g すべてが反応した状態において、密閉性耐圧耐熱容器内の約50%の窒素が消費され、密閉性耐圧耐熱容器内の850℃(1123K)での圧力は、25気圧($25 \times 1.01235 \times 10^5$ Pa)程度となり、圧力変動は-50%となる。育成中に圧力が50%変化し、育成期間の後半では成長レートの低下も見られたが、従来のような密閉性耐圧耐熱容器を攪拌しない方法と比較すると、均一な結晶成長と、早い成長レートが実現できた。また、容器の小型化することで、電気炉を含めた装置をコンパクトにできた。ただし、 $V \times (P/1.01235 \times 10^5) \times (T_1/T) < (X/2a) \times 22.4 \times 2$ では、育成中の圧力変化が大きく、従来の育成方法と同じ、それ以下の成長レートしか得られなかった。

- [0110] 次に、内部体積 V が0.2 (リットル)の密閉性耐圧耐熱容器を用い、育成途中の窒素の補充による圧力調整を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてIII族窒化物単結晶を製造した。 Ga および Na の秤量時の温度 T_1 は、27℃(300K)とした。この場合、 $V \times (P/1.01235 \times 10^5) \times (T_1/T) > (X/2a) \times 22.4 \times 5$ (ここで、 $V=0.2$ (リットル)、 $T_1=300$ K、ガリウムの原子量 $a=69.723$ 、実施例1より、育成時の雰囲気圧力 $P=50 \times 1.01235 \times 10^5$ (Pa)、育成温度 $T=1123$ K、消費されるガリウムの重量 $X=3$ (g))となる。ここで、ボイルーシャルルの法則により、育成時(50気圧、1123K)の密閉性耐圧耐熱容器内の窒素の体積(0.2リットル)を、1気圧、300Kでの体積に換算すると、約2.7リットルとなる。また、前述のとおり、1気圧、300Kの雰囲気下で、 $Ga_3g(0.043 \text{モル})$ を消費するために必要とされる窒素量は、約0.5リットルである。そのため、 Ga_3g すべてが反応した状態において、密閉性耐圧耐熱容器内の約20%の窒素が消費され、密閉性耐圧耐熱容器内の850℃(1123K)

での圧力は、40気圧 ($40 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 程度となり、圧力変動は-20%となる。育成最後の40気圧と育成初期の50気圧とでは、窒素溶解量の変化が小さく、成長レートの変化も小さくなり、均一な結晶成長が実現できた。当然のことながら、Gaの消費量を半分の1.5gで育成を終了した場合には、窒素の消費量も半分となり、育成後の圧力を45気圧程度にでき、育成中の圧力変動をさらに小さくできるため、より好ましい。(この場合、 $V \times (P / 1.01235 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 10$ となる。)

[0111] 次に、内部体積Vが0.4(リットル)の密閉性耐圧耐熱容器を用い、育成途中の窒素の補充による圧力調整を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてIII族窒化物単結晶を製造した。GaおよびNaの秤量時の温度T1は、27℃(300K)とした。この場合、 $V \times (P / 1.01235 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 10$ (ここで、V=0.4(リットル)、T1=300K、ガリウムの原子量a=69.723、実施例1より、育成時の雰囲気圧力P= $50 \times 1.01235 \times 10^5$ (Pa)、育成温度T=1123K、消費されるガリウムの重量X=3(g))となる。ここで、ボイルーシャルルの法則により、育成時(50気圧、1123K)の密閉性耐圧耐熱容器内の窒素の体積(0.4リットル)を、1気圧、300Kでの体積に換算すると、約5.3リットルとなる。また、前述のとおり、1気圧、300Kの雰囲気下で、Ga3g(0.043モル)を消費するために必要とされる窒素量は、約0.5リットルである。そのため、Ga3gすべてが反応した状態において密閉性耐圧耐熱容器内の約10%の窒素が消費され、密閉性耐圧耐熱容器内の850℃(1123K)での圧力は、45気圧($45 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)程度となり、圧力変動は-10%となり、育成条件の変化をさらに小さくすることができた。

[0112] さらに、Gaの消費量に対して、 $V \times (P / 1.01235 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 10$ となるように密閉性耐圧耐熱容器の内部体積を設定するために、密閉性耐圧耐熱容器と原料ガス供給装置とを切り離す、またはそれらを接続する配管を閉じて、育成中の圧力変動を約10%に抑制することができ、安定な結晶成長が実現できた。

実施例 3

[0113] 図3の製造装置を用いて、III族窒化物単結晶を製造した。製造方法は、坩堝306

に、W(タングステン)坩堝を用いたこと、III族元素にGa5gを、アルカリ金属にNa5gおよびLi0.04gを用いたこと、圧力調整器(図示せず)を10気圧($10 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)に設定し、原料ガスを原料ガス供給装置(図示せず)からステンレス容器305に供給したこと、および育成温度を830℃(1103K)、830℃(1103K)での窒素雰囲気圧力を20気圧($20 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)としたこと以外は実施例1と同様とした。なお、本実施例では、接続配管315に取り付けられた回転機構314により、ステンレス容器305のみが揺動される。

- [0114] 成長時間40時間に対して2mm厚の結晶を成長させることができた。成長レートとしても60〜70 μm /時間の高速成長を実現することができた。
- [0115] なお、図3の製造装置に代えて、図12の製造装置を用いることで、ステンレス容器305をより安定に回転させることができ、また、前記ステンレス容器305を密閉性耐圧耐熱容器回転機構316としっかりと固定することが可能なため、反転運動も行いやすかった。また、図3の製造装置に代えて、図13の製造装置を用いることで、さらに、前記密閉性耐圧耐熱容器で消費される原料ガスを補給することが可能となった。
- [0116] 本実施例では、加圧原料ガスを原料液に溶解させるため、気液界面で不均一な核発生が生じやすい。本発明の攪拌の目的は、原料ガスと接する気液界面から原料液の内部に向かって流れが生じるように原料液を攪拌することである。回転速度により、効率よく原料液を攪拌するためには、原料液を保持する容器、すなわち坩堝内部に原料液の内部に向かって流れが生じるような機構を取り付けることが好ましい。
- [0117] そこで、例えば、さらに、坩堝に前述の図11に示した3つの機構を取り付けることで、気液界面から原料液の内部に向う流れを形成することができた。これにより、気液界面での不均一な核発生を抑制することが可能となった。
- [0118] 具体的には、前記機構を有しない製造装置では、850℃、50気圧($50 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)の成長条件で、気液界面および坩堝内壁面に不均一な核発生が生じたのに対し、図11に示した3つの機構を設けることで、850℃、50気圧($50 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)の成長条件でも不均一な核発生が生じず、50 μm /時間以上の成長レートを得ることができた。

実施例 4

[0119] 図4の製造装置を用いて、III族窒化物単結晶を製造した。製造方法は、密閉性耐圧耐熱容器401にインコネル容器を用いたこと、坩堝402にアルミナ坩堝を用いたこと、III族元素にGa5gを、アルカリ金属にNa5gを用いたこと、アルカリ土類金属であるCa0.05gを用いたこと、テンプレートにサファイア基板上に厚み $10\mu\text{m}$ のGaN半導体層を有するテンプレートを用いたこと、および育成温度を 850°C (1123K)、 850°C (1123K)での窒素雰囲気圧力を20気圧 ($20 \times 1.01325 \times 10^5\text{Pa}$)としたこと以外は実施例1と同様とした。なお、本実施例では、インコネル容器401と原料ガス供給装置405とをフレキシブルパイプ408を用いて接続部分404で接続し、フレキシブルパイプ408は1000気圧 ($1000 \times 1.01325 \times 10^5\text{Pa}$)にも対応した設計となっているため、接続部分404でインコネル容器401と原料ガス供給装置405とを切り離さずとも、インコネル容器401を揺動させながら育成することが可能であった。

[0120] 成長時間30時間に対して2mm厚の結晶を成長させることができた。坩堝を揺動させ、原料液を攪拌し、窒素を効率よく溶解させているため、窒素溶解時間は10時間以内に短縮でき、成長レートとしても $100\mu\text{m}/\text{時間}$ 程度を実現することができた。本実施例では、密閉性耐圧耐熱容器の材質としてインコネルを用いたので、電気炉内の雰囲気を空気としたが、密閉性耐圧耐熱容器の腐食はほとんど観測されなかった。なお、好ましくは、電気炉内の雰囲気を不活性ガスとすることで、密閉性耐圧耐熱容器の再利用の回数を向上させることができる。密閉性耐圧耐熱容器の代替材質として、ハステロイやインコロイなどを用い、同様に電気炉内の雰囲気を空気としても、腐食はほとんど観測されなかった。

実施例 5

[0121] 図5の製造装置を用いて、III族窒化物単結晶を製造した。製造方法には、図7に示す方法を用いた。密閉性耐圧耐熱容器501には、ステンレス容器を用いた。III族元素701には、Gaを、テンプレート702には、サファイア基板上にAlNで表される半導体層を有するテンプレートを、フラックス原料703には、液状のナトリウムを用いた。

[0122] 次に、育成温度に昇温することにより原料液を坩堝内に形成し、育成炉508を矢印の方向に揺動させて、III族窒化物半導体の単結晶を生成した。単結晶の成長終了後、 300°C (573K)まで原料液を温度降下させ、原料液を抽出することで、冷却時に

原料液が合金化して、形成された単結晶が破損することを回避することができた。

実施例 6

- [0123] 図4の製造装置を用いて、III族窒化物単結晶を製造した。製造方法には、図10に示す方法を用いた。密閉性耐圧耐熱容器401には、ステンレス容器を、坩堝402(1001)には、アルミナ坩堝を用いた。III族元素には、Ga40gを、アルカリ金属には、Na50gを用いた。テンプレート1003には、サファイア基板上に厚み $10\mu\text{m}$ のGaN半導体層を有するテンプレートを用いた。図10(a)に示すように、5枚の前記テンプレート1003を、坩堝1001の底面に対して垂直に設置した。
- [0124] 次に、育成温度に昇温することにより原料液を坩堝内に形成し、育成炉406を矢印の方向に揺動させて、III族窒化物半導体の単結晶を生成した。前記育成温度を 850°C (1123K)、 850°C (1123K)での窒素雰囲気圧力を35気圧 ($35 \times 1.01325 \times 10^5\text{Pa}$)とした。
- [0125] 50時間定温定圧で成長させた後、室温まで温度を下げて、テンプレートを取り出したところ、テンプレート上に2mm厚のGaN単結晶を成長でき、テンプレートおよびGaN単結晶には割れやひびなどは観測されなかった。
- #### 産業上の利用可能性
- [0126] 以上説明したように、本発明によれば、原料液の攪拌が容易になり、窒素の溶解が促進され、高品質で低コストな基板を提供できる。

請求の範囲

- [1] 原料ガスと原料液とを反応させて化合物単結晶を成長させる化合物単結晶の製造方法であって、前記原料液において、前記原料ガスと接する気液界面から前記原料液の内部に向かって流れが生じるように、前記原料液を攪拌しながら前記単結晶を成長させることを特徴とする製造方法。
- [2] 加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する密閉性耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置を準備し、前記容器中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れて加圧雰囲気下で密閉し、その容器を前記加熱装置に収納し、前記加熱装置によって前記容器を加熱し前記その他の原料を液状にして原料液を調整し、この状態で前記原料液を攪拌しながら前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させる請求項1記載の製造方法。
- [3] 前記容器を揺動することにより前記原料液を攪拌しながら前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させる請求項2記載の製造方法。
- [4] 前記加熱装置を揺動することにより前記容器も揺動させる請求項3記載の製造方法。
- [5] 前記容器内に坩堝が設置され、前記坩堝内部および内壁面の少なくとも一方が、下記の(A)、(B)、(C)および(D)からなる群から選択される少なくとも一つを有することを特徴とする請求項2記載の製造方法。
- (A) 攪拌羽根
 - (B) じゃま板
 - (C) テンプレート
 - (D) 螺旋状の突起
- [6] 前記揺動が、移動運動、直線的な反復運動、振り子状反復運動、回転運動およびこれらの組み合わせ運動からなる群から選択される少なくとも一つの運動である請求項3記載の製造方法。
- [7] 前記その他の原料が、フラックス原料を含む請求項2記載の製造方法。
- [8] 前記単結晶製造装置が、さらに原料ガス供給装置を有し、前記その他の原料が入れられた前記容器に前記原料ガス供給装置を接続して前記原料ガスを供給し、供給

終了後、前記容器から前記原料ガス供給装置を切り離し、その後、前記容器を揺動する請求項3記載の製造方法。

- [9] 前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、かつ前記容器内の圧力を調整した後、前記容器から前記原料ガス供給装置を切り離す請求項8記載の製造方法。
- [10] 単結晶の生成後の前記容器内の前記原料ガスの圧力が減少している請求項2記載の製造方法。
- [11] 前記単結晶製造装置が、さらに原料ガス供給用の補助タンク装置を有し、前記補助タンク装置と前記容器とが接続されている請求項2記載の製造方法。
- [12] 前記単結晶製造装置が、さらに原料ガス供給装置を有し、前記原料ガス供給装置と前記容器とが、フレキシブルパイプによって接続され、前記原料ガス供給装置と前記容器とを切り離すことなく、前記容器を揺動する請求項3記載の製造方法。
- [13] 前記原料ガスが、窒素およびアンモニアの少なくとも一方を含有し、前記その他の原料が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素とフラックス原料を含み、前記原料液中で生成される単結晶が、III族窒化物単結晶である請求項1記載の製造方法。
- [14] 前記フラックス原料が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含む請求項13記載の製造方法。
- [15] 前記容器内に、組成式 $\text{Al}_u \text{Ga}_v \text{In}_{1-u-v} \text{N}$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u+v \leq 1$) で表される半導体層を有するテンプレートが、予め配置されている請求項13記載の製造方法。
- [16] 前記容器内において、前記テンプレートの前記その他の原料液への浸漬が、加熱によって前記原料液を形成し、前記原料ガスを前記原料液に溶解した後に行われる請求項15記載の製造方法。
- [17] 前記容器内に坩堝が設置され、前記テンプレートが、板状テンプレートであり、前記坩堝の底面に略垂直に立てた状態で設置されている請求項15記載の製造方法。
- [18] 前記原料液が、前記板状テンプレートに対して平行方向に移動するように前記容器を揺動する請求項17記載の製造方法。

- [19] 化合物単結晶の成長終了後、前記容器から、少なくとも前記フラックス原料を取り出す請求項7記載の製造方法。
- [20] 前記その他の原料液が、少なくともガリウムおよびナトリウムを含み、その加熱温度が、100℃(373K)以上である請求項19記載の製造方法。
- [21] 前記加熱温度が、100℃(373K)に代えて300℃(573K)以上である請求項20記載の製造方法。
- [22] 前記加熱温度が、100℃(373K)に代えて500℃(773K)以上である請求項20記載の製造方法。
- [23] 前記III族窒化物単結晶の成長レートが、 $30\ \mu\text{m}/\text{時間}$ 以上である請求項13記載の製造方法。
- [24] 前記III族窒化物単結晶の成長レートが、 $50\ \mu\text{m}/\text{時間}$ 以上である請求項13記載の製造方法。
- [25] 前記III族窒化物単結晶の成長レートが、 $100\ \mu\text{m}/\text{時間}$ 以上である請求項13記載の製造方法。
- [26] 前記容器内の前記原料ガスの圧力が、5気圧($5 \times 1.01325 \times 10^5\text{Pa}$)以上1000気圧($1000 \times 1.01325 \times 10^5\text{Pa}$)以下である請求項2記載の製造方法。
- [27] 前記加熱装置内に、不活性ガスが充填されている請求項2記載の製造方法。
- [28] 前記その他の原料中にガリウムが含まれる場合において、消費される前記ガリウムの重量X(g)および原子量a(=69.723)に対して、前記容器の内部体積をV(リットル)、育成(単結晶の生成)時の雰囲気圧力をP(Pa)、育成温度をT(K)、前記その他の原料の秤量時の温度をT1(K)としたとき、下記式(1)を満足する請求項2記載の製造方法。
- $$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 2 \quad (1)$$
- [29] 前記式(1)に代えて、下記式(2)を満足する請求項28記載の製造方法。
- $$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 5 \quad (2)$$
- [30] 前記式(1)に代えて、下記式(3)を満足する請求項28記載の製造方法。
- $$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 10 \quad (3)$$
- [31] 前記単結晶製造装置において、前記加熱装置に収納される前記容器と前記加熱

装置外部とをつなぐ配管が、前記原料液および前記その他の原料の少なくとも一方を凝集させにくい構造である請求項2記載の製造方法。

[32] 前記配管の内径が、3mm以下である請求項31記載の単結晶製造方法。

[33] 前記配管の内径が、2mm以下である請求項31記載の単結晶製造方法。

[34] 請求項2記載の製造方法に使用される単結晶製造装置であって、前記密閉性耐圧耐熱容器と、その内部に前記容器を収納する加熱装置と、前記容器を揺動する揺動装置とを含む単結晶製造装置。

[35] 前記加熱装置とともに前記容器が揺動する請求項34記載の単結晶製造装置。

[36] 前記揺動が、移動運動、直線的な反復運動、振り子状反復運動、回転運動およびこれらの組み合わせ運動からなる群から選択される少なくとも一つの運動である請求項34記載の製造装置。

[37] 前記容器内に坩堝が設置され、前記坩堝内部および内壁面の少なくとも一方が、下記の(A)、(B)、(C)および(D)からなる群から選択される少なくとも一つを有することを特徴とする請求項34記載の単結晶製造装置。

(A) 攪拌羽根

(B) じゃま板

(C) テンプレート

(D) 螺旋状の突起

[38] 前記容器が、一定温度に保持されるように前記加熱装置に収納されている請求項34記載の単結晶製造装置。

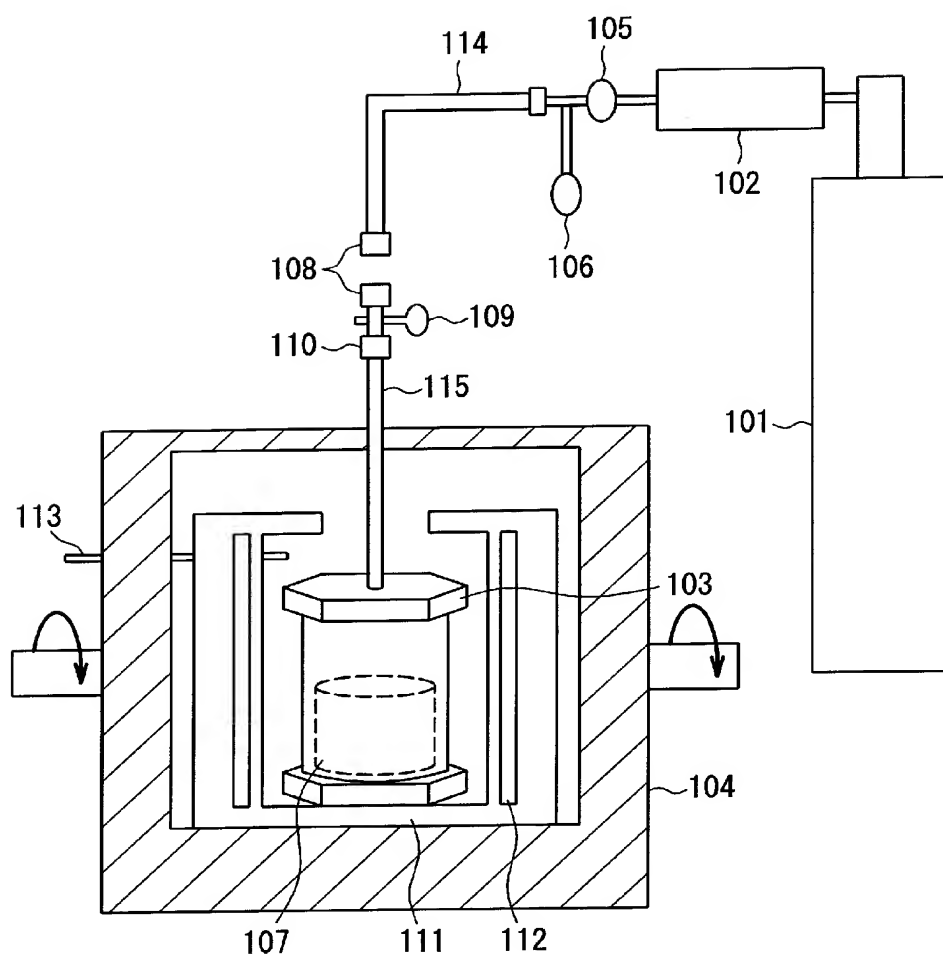
[39] さらに、原料ガス供給装置を含む請求項34記載の単結晶製造装置。

[40] 前記容器と前記原料ガス供給装置とが、接続および切り離しが自在である請求項39記載の単結晶製造装置。

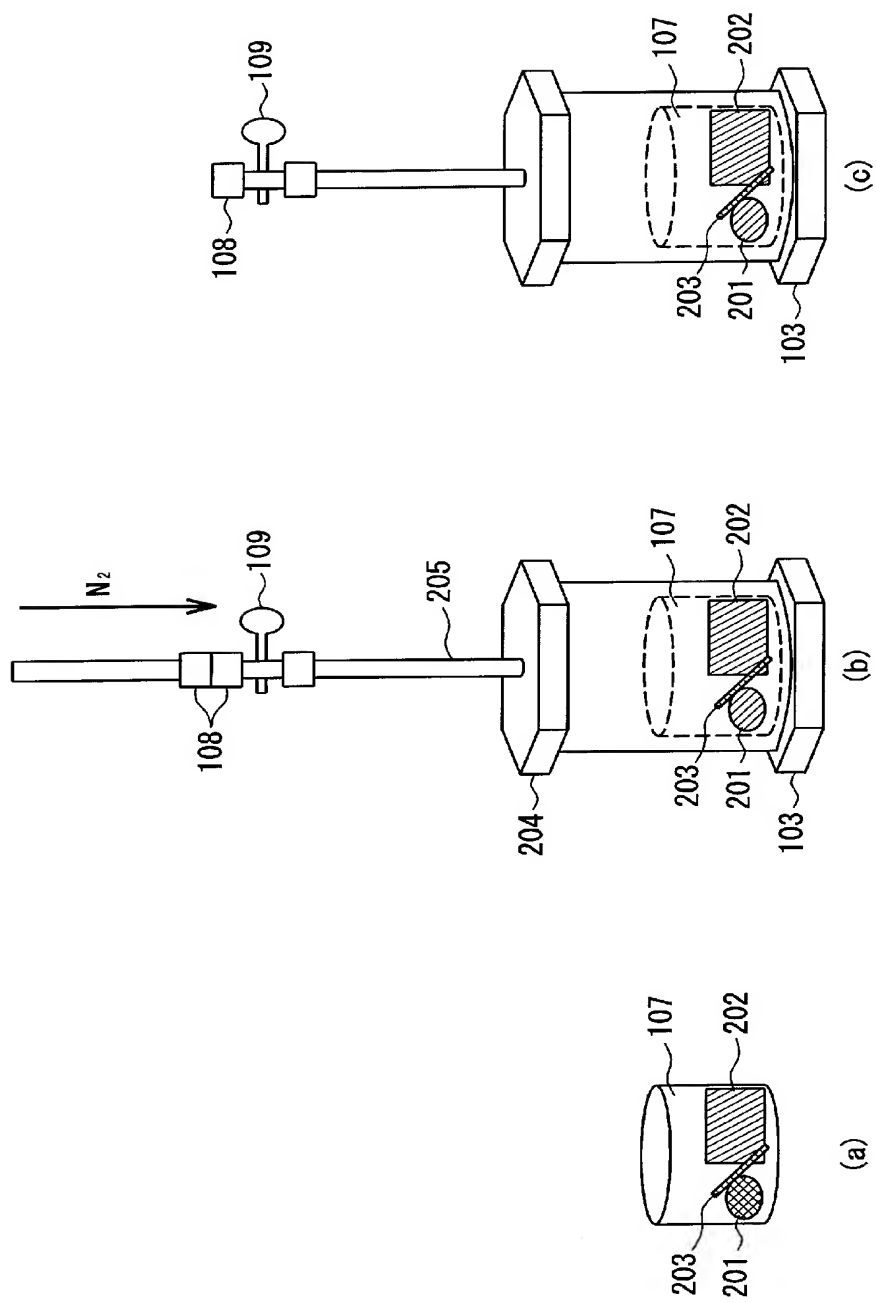
[41] さらに、フレキシブルパイプを含み、これによって前記容器と前記原料ガス供給装置とが接続される請求項39記載の単結晶製造装置。

[42] さらに、原料ガス供給用の補助タンク装置を含み、前記補助タンク装置が前記容器と接続されている請求項34記載の単結晶製造装置。

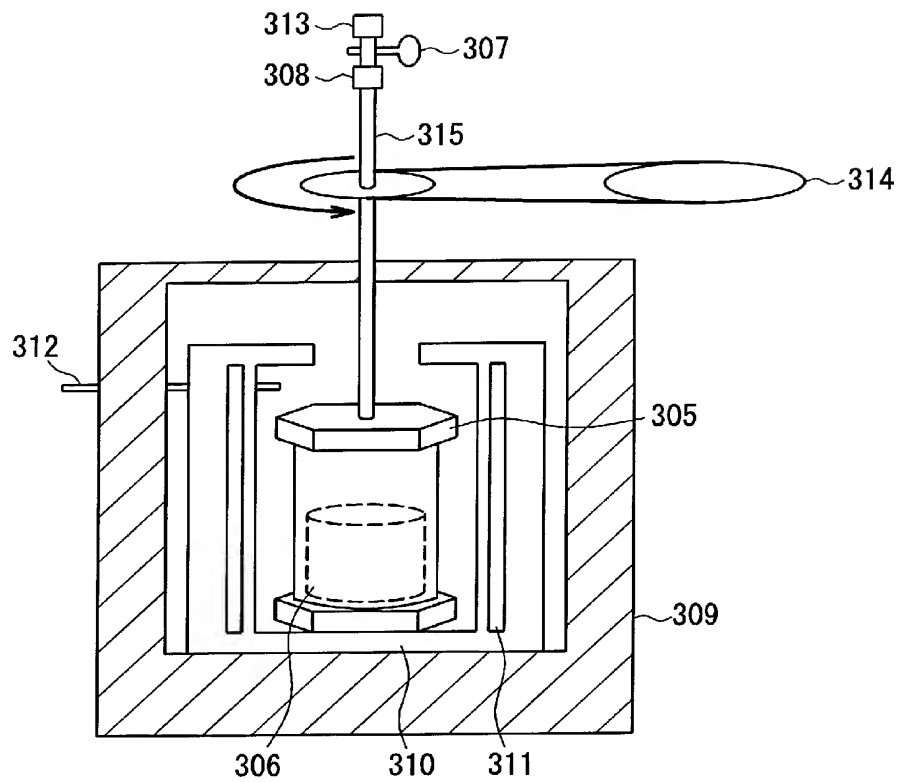
[図1]



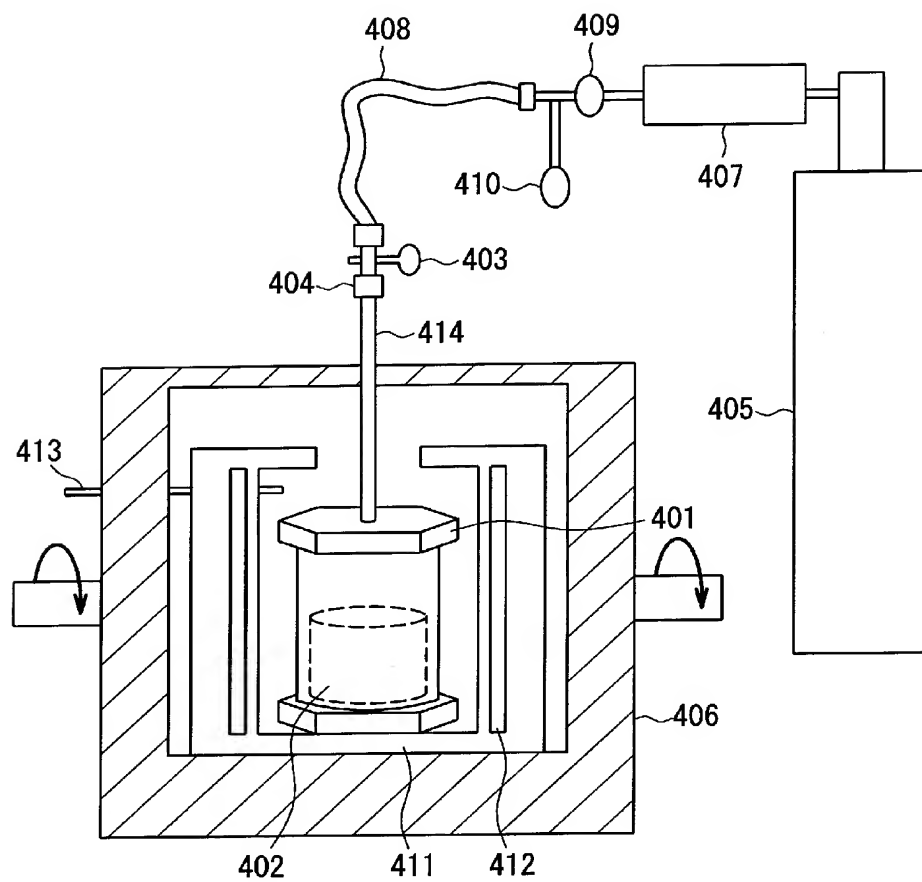
[図2]



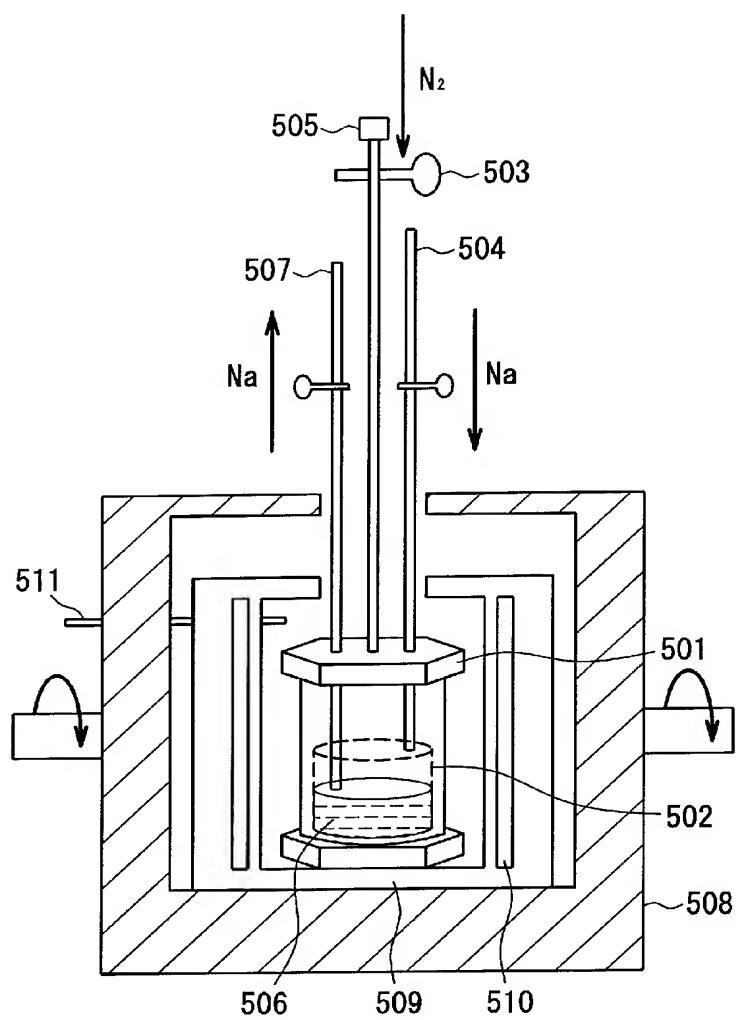
[図3]



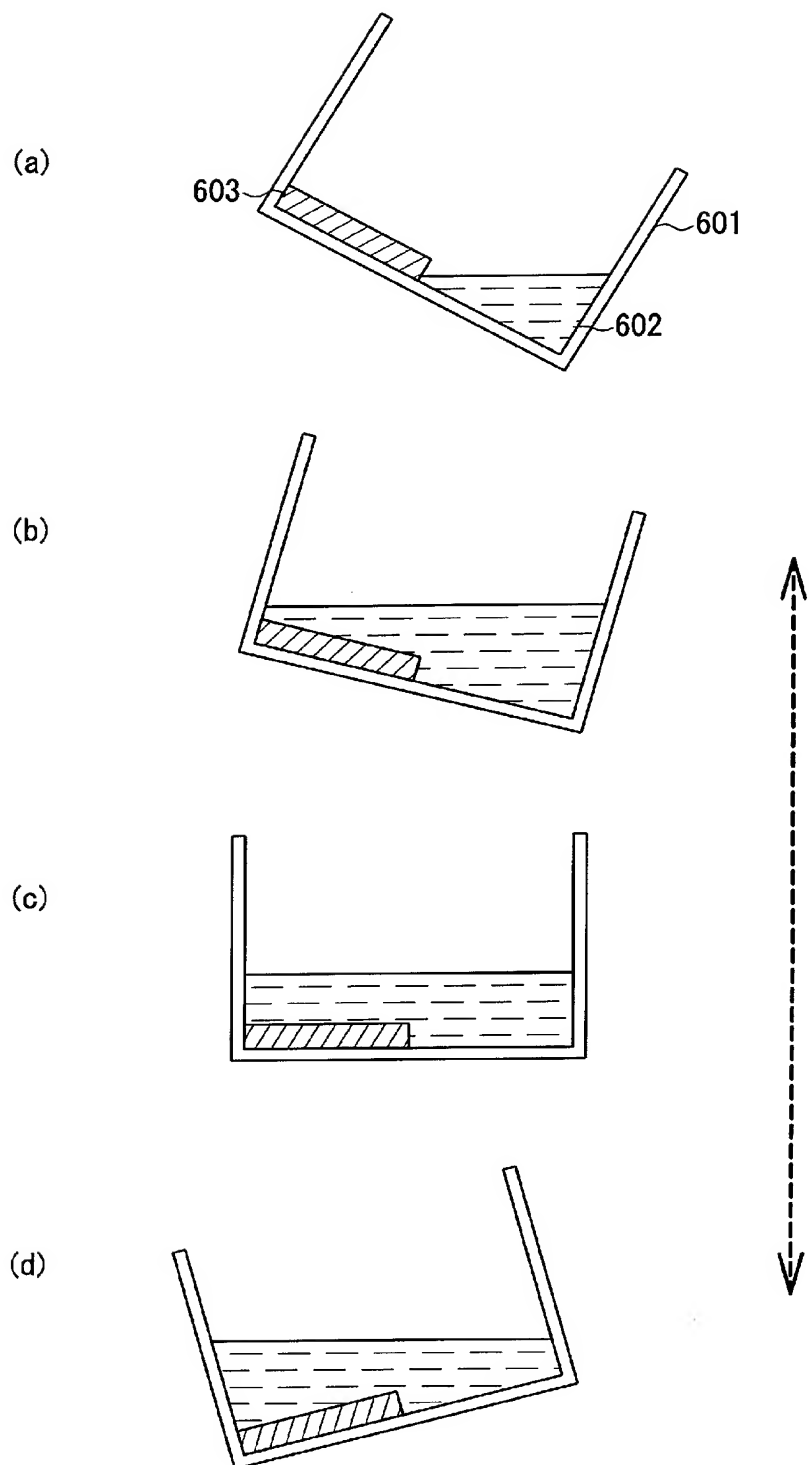
[図4]



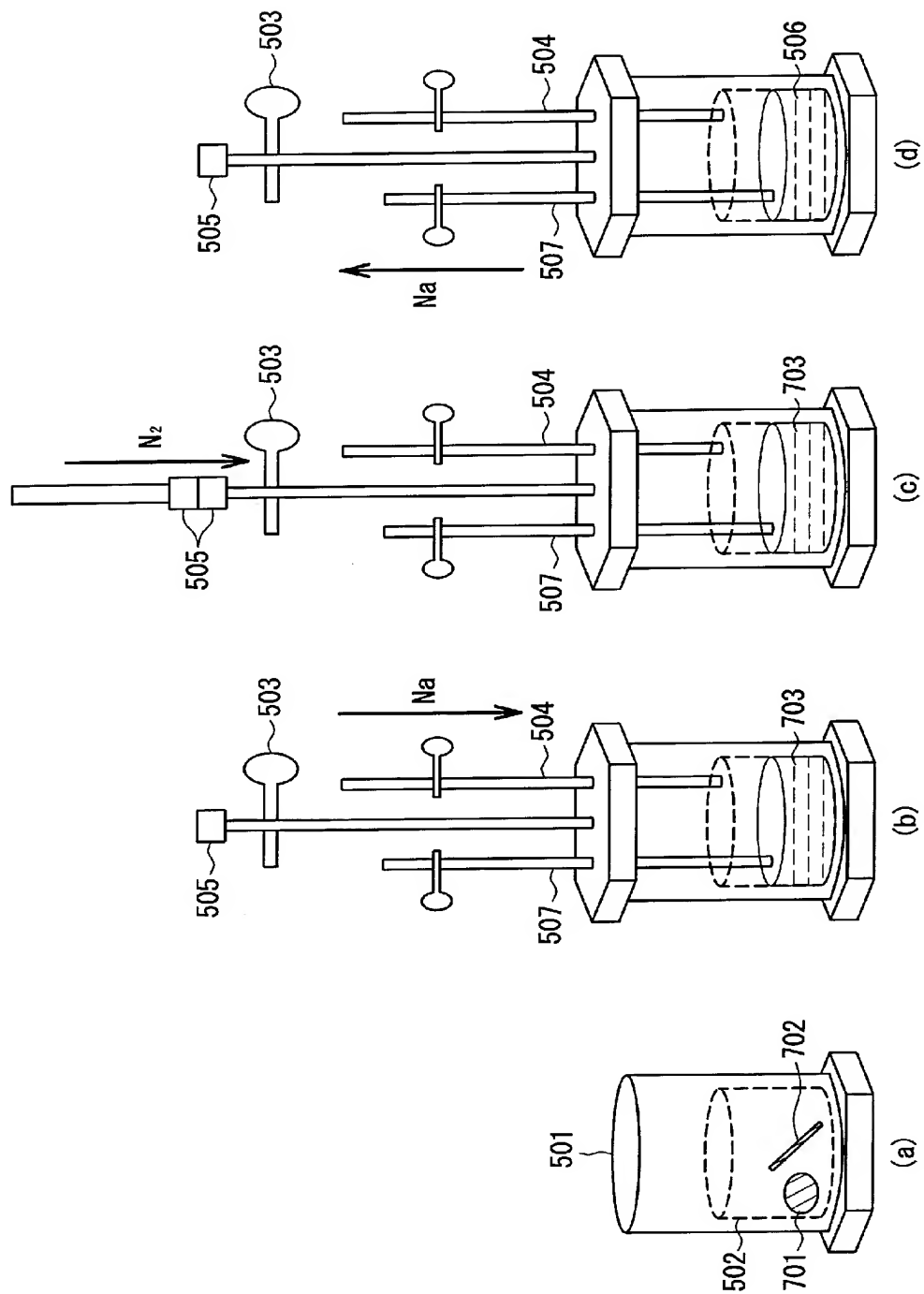
[図5]



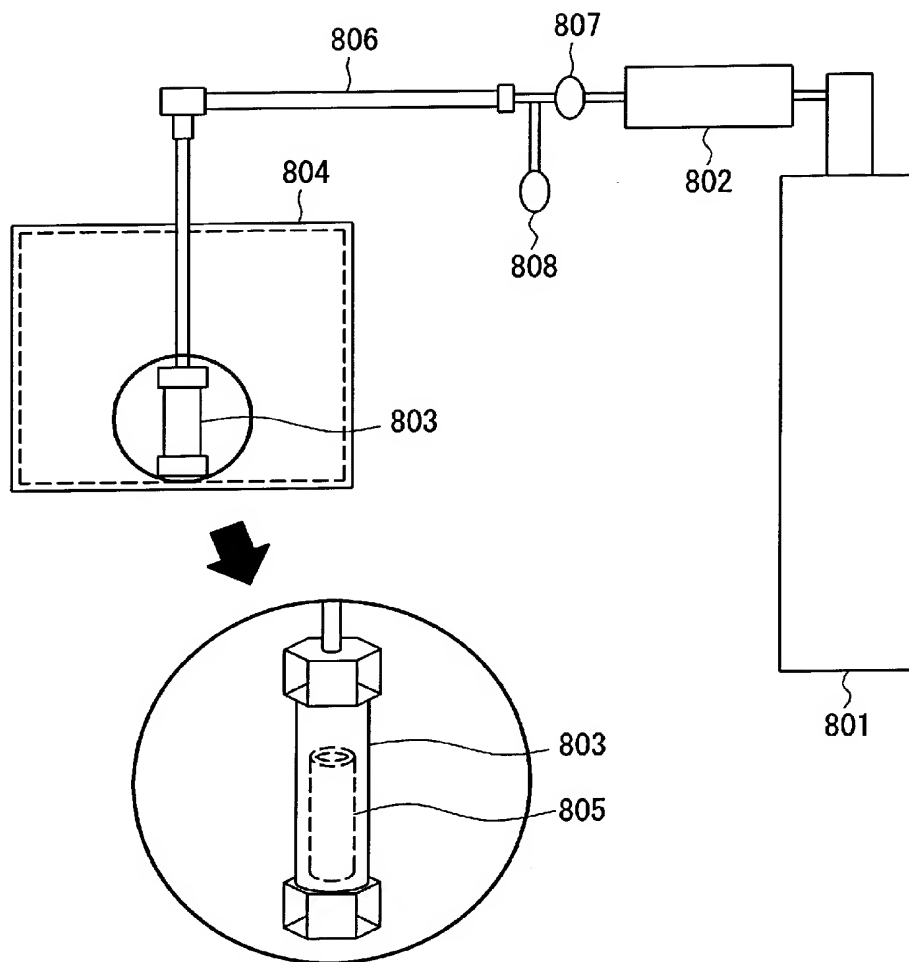
[図6]



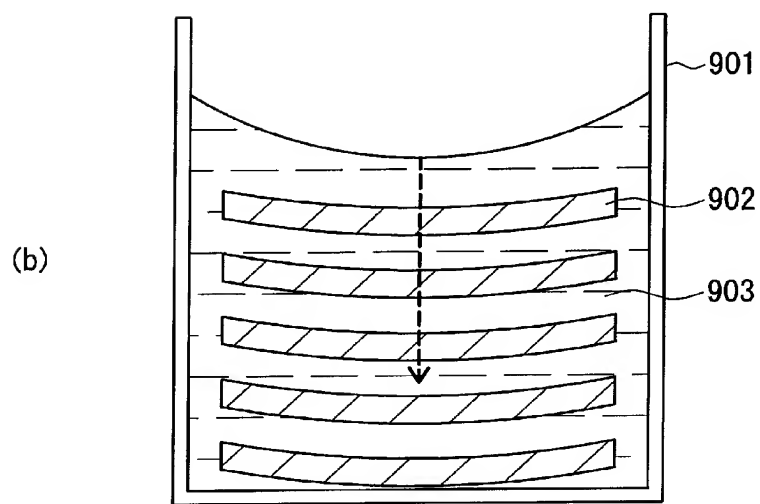
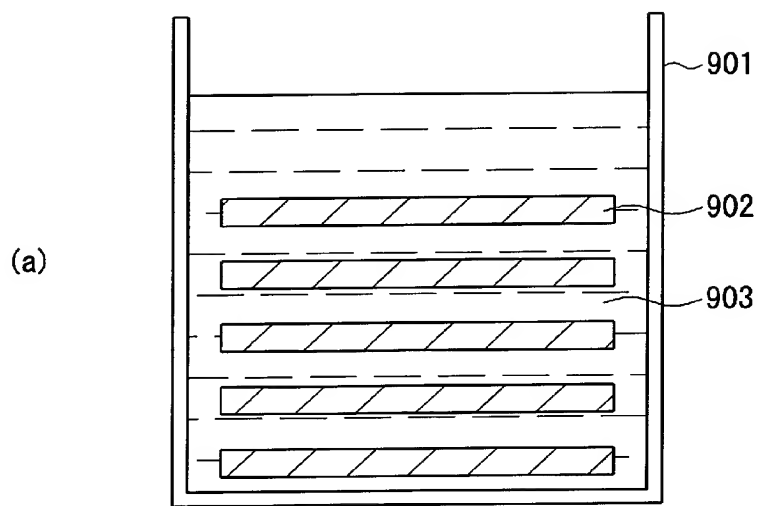
[図7]



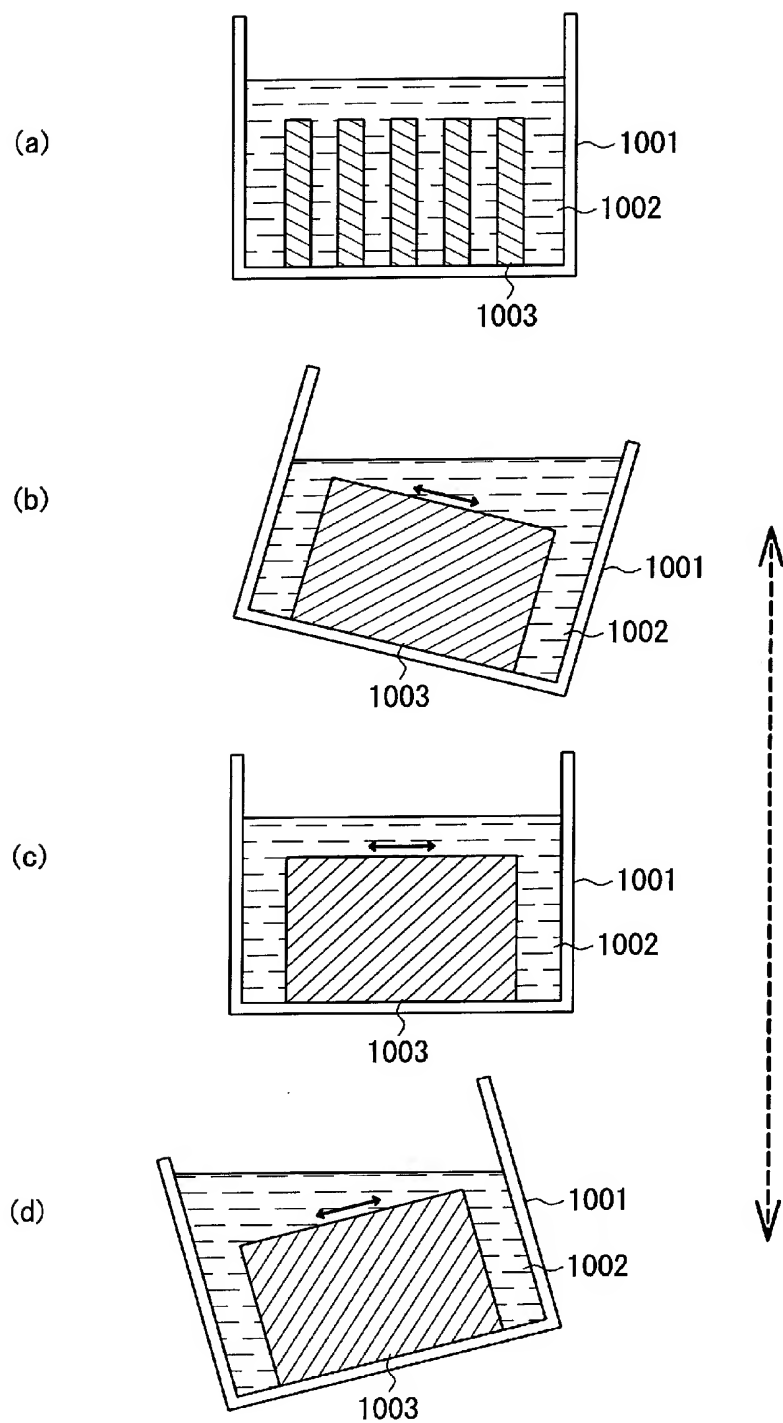
[図8]



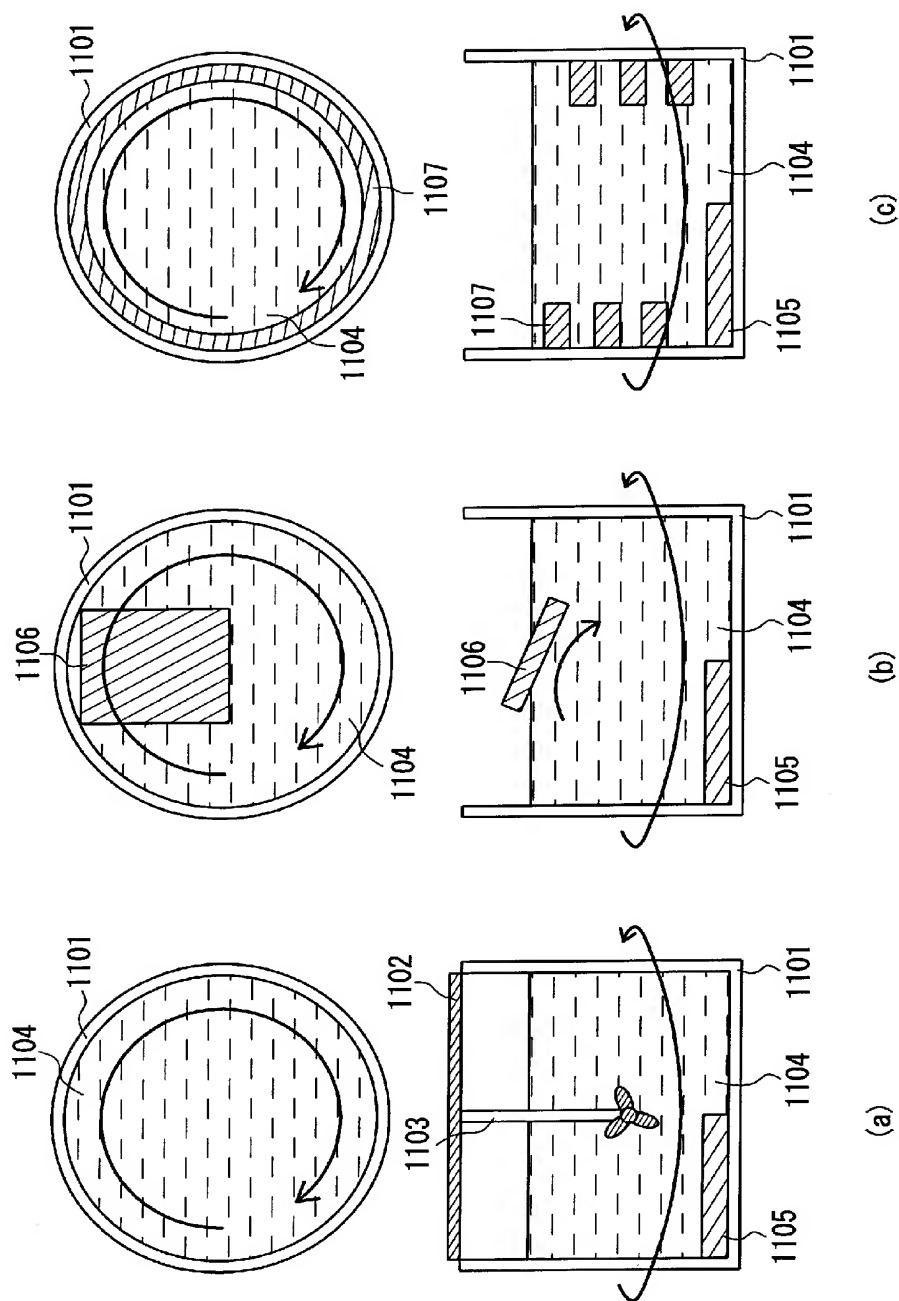
[図9]



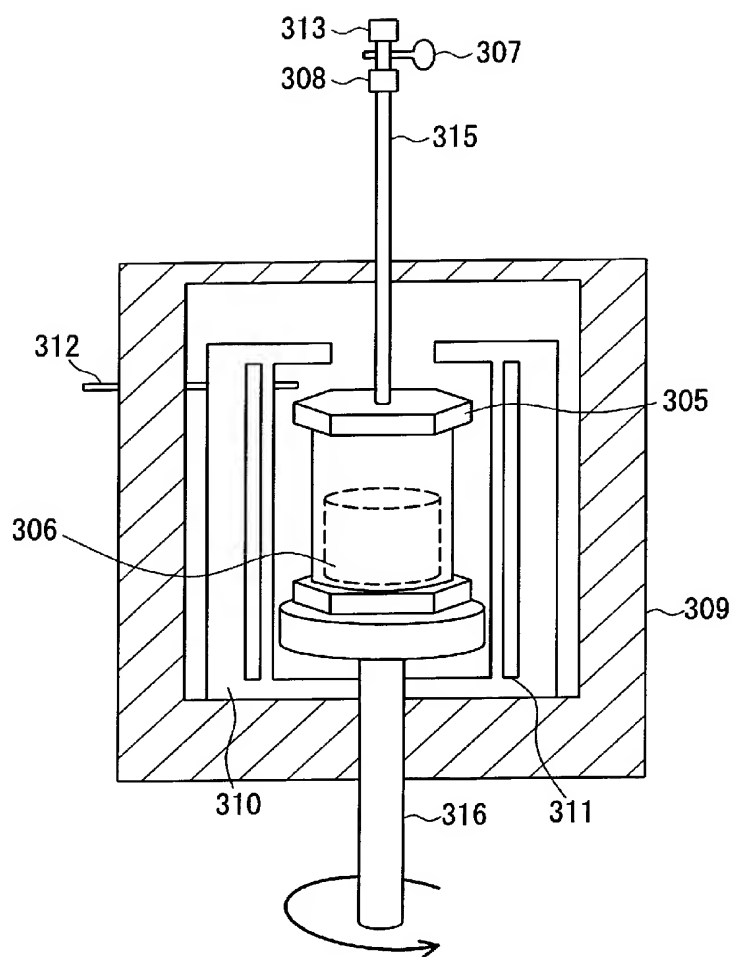
[図10]



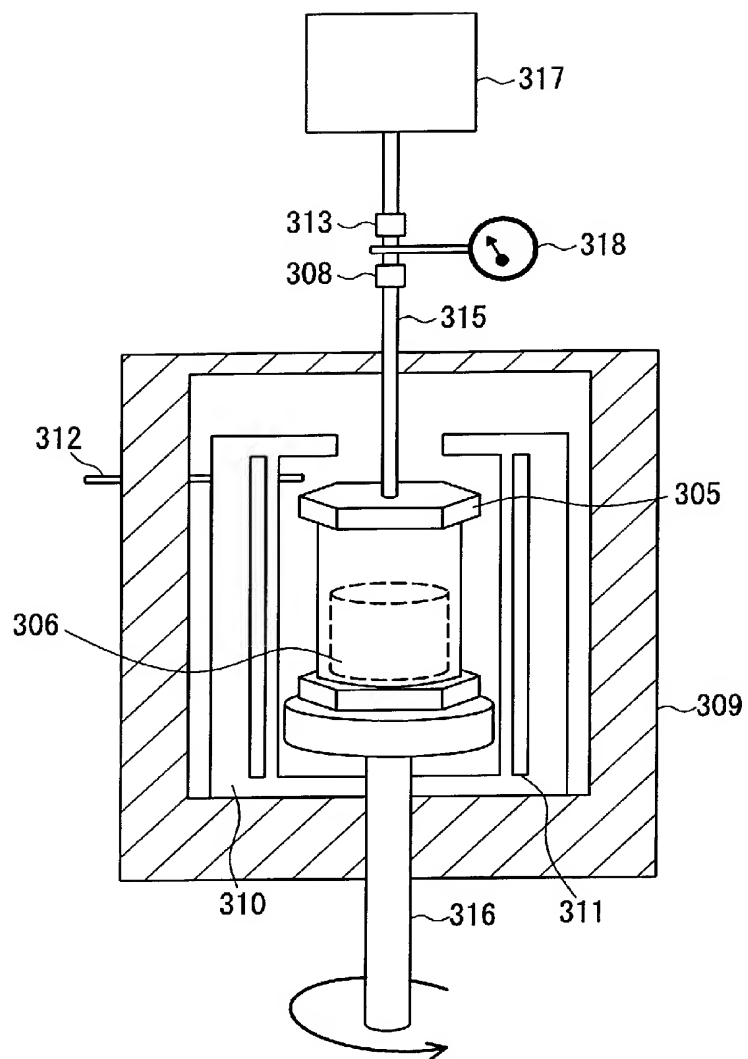
[図11]



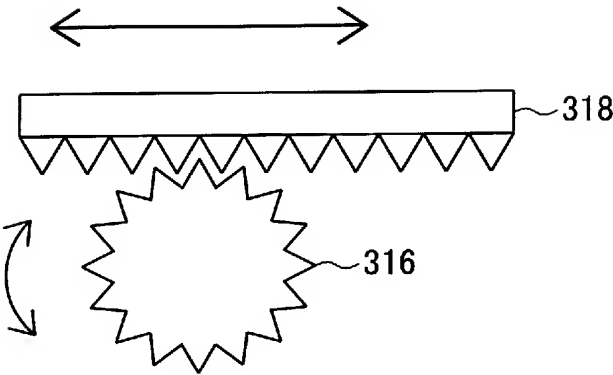
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C30B19/02, 29/38		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C30B19/02, 29/38		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (DIALOG), JICST FILE (JOIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-300024 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., et al.), 28 October, 2004 (28.10.04),	1, 2, 5, 7, 10, 11, 13-16, 23-30
P, Y	Claims 1, 3 to 6, 10 to 11, 14; Par. Nos.	5, 17
P, A	[0018] to [0019], [0023] to [0026], [0037] to [0041], [0043] to [0048], [0055]; Figs. 2, 3 (Family: none)	3, 4, 6, 8, 9, 12, 18-22, 31-42
Y	The Society of Chemical Engineers, Japan, "Kagaku Kogaku Binran", Dai 6 Pan 1999, pages 426 to 427	5
Y	Fumio KAWAMURA, Growth of Transparent, Large Size GaN Single Crystal with Low Dislocations Using Ca-Na Flux System, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.42, 2003, pages L729 to L731	17
A		1-16, 18-42
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 April, 2005 (15.04.05)		Date of mailing of the international search report 10 May, 2005 (10.05.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002560

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 01-116013 A (Kawasaki Steel Corp.), 09 May, 1989 (09.05.89), Claim 1; page 2, upper right column, lines 14 to 17; lower left column, line 16 to lower right column, line 1; page 3, lower right column, lines 13 to 17; page 4, lower right column, lines 3 to 9; page 5, upper left column, lines 11 to 16; Figs. 1 to 3 (Family: none)	27
P,X	JP 2005-012171 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., et al.), 13 January, 2005 (13.01.05), Claims 1, 2, 14, 15, 18, 23 to 26; Par. Nos. [0013], [0020] to [0022], [0025], [0035] to [0037]; examples 1, 2, 6 (Family: none)	1-3,5-7,10, 11,13-16, 20-30,34, 36-39,42 17 4,8,9,12,18, 19,31-33,35, 40,41
P,Y		
P,A		

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C30B19/02, 29/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C30B19/02, 29/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI(DIALOG), JICST ファイル(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PY PA Y	JP 2004-300024 A (松下電器産業株式会社 外1名) 2004.10.28, 請求項 1, 3-6, 10-11, 14, 段落【0018】～【0019】, 【0023】～【0026】, 【0037】～【0041】, 【0043】～【0048】, 【0055】, 図 2, 3 (ファミリーなし) 社団法人 化学工学会, 化学工学便覧, 第六版, 1999, pp. 426-427	1, 2, 5, 7, 10, 1 1, 13-16, 23-30 5, 17 3, 4, 6, 8, 9, 12, 18-22, 31-42 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3442

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	Fumio KAWAMURA, Growth of Transparent, Large Size GaN Single Crystal with Low Dislocations Using Ca-Na Flux System, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, 2003, pp. L729-L731	17 1-16, 18-42
A	JP 01-116013 A (川崎製鉄株式会社) 1989.05.09, 請求の範囲 1, 第 2 頁右上欄第 14~17 行, 左下欄第 16 行~右下欄第 1 行, 第 3 頁右下欄第 13~17 行, 第 4 頁右下欄第 3~9 行, 第 5 頁左上欄第 11~16 行, 第 1-3 図 (ファミリーなし)	27
P, X	JP 2005-012171 A (松下電器産業株式会社 外 1 名) 2005.01.13, 請求項 1, 2, 14, 15, 18, 23-26, 段落【0013】, 【0020】~【0022】, 【0025】, 【0035】~【0037】, 実施例 1, 2, 6 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 10, 1 1, 13-16, 20-3 0, 34, 36-39, 4 2
P, Y P, A		17 4, 8, 9, 12, 18, 19, 31-33, 35, 40, 41